BAND 124 DEZEMBER 1951 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
FEB 2 '52

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von
LOTHAR HOCK MARBURG/LAHN F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

INHALT

Erbring, H., Bericht über die 15. Hauptversammlung (die 2. Arbeitstagung seit Wiedergründung) der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951 in Köln 129

Aus dem Chemischen Laboratorium der Slovenischen Akademie der Kunst und Wissenschaften, Ljubljana, Jugoslavien

Samec, M., Die Stärkeforschung im Rückblick und Ausblick (mit 6 Abb.) 135

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Wintgen, R., Zum Wachstum kolloider Keime . 141

Aus dem "National Institute for Research in Dairying", Reading Universität, England

Scott Blair, G. W., Physikalische Eigenschaften der Materie in ihrem kolloiden Zustand 145

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Schmid, G., Paret, G. und Pfleiderer H., Die mechanische Natur des Abbaus von Makromolekeln mit Ultraschall (mit 5 Abb.) . 150

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz und den Forschungslaboratorien der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G., Radentheim/Kärnten

Hüttig, G. F., Die Kinetik der Alterung von aktivem Magnesiumoxyd (mit 1 Abb.) . . 160

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

Deuel, H., Organische Derivate von Tonmineralien 164

Aus dem Institut für Silikat-Chemie der Jugoslavischen Akademie der Wissenschaften in Zagreb

Karšulin, M. und Stubičan V., Struktur und Synthese der Halloysite (mit 7 Abb.) . . . 169

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, Karlsruhe

Schreuer, E., Der Gough-Joule-Effekt als meßtechnische Größe (mit 3 Abb.) 176

Wissenschaftliche Kurzberichte

Auerbach, R., Über elektrokinetische Gravitationspotentiale (mit 3 Abb.) 181

Bücherbesprechungen 183

Referate 185

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Auch eine photomechanische Wiedergabe ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags gestattet.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 124 | Dezember 1951 | Heft 3

Bericht über die 15. Hauptversammlung (die 2. Arbeitstagung seit Wiedergründung) der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951 in Köln

Von H. Erbring (Köln)

Vorstandssitzung

am Freitag, den 28. September 1951, 18 Uhr, im Hotel Kölner Hof.

Es waren anwesend die Herren Erbring, Imhausen, Ubbelohde, Müller, Scheele, Thiele und Steinkopff.

Der Vorsitzende begrüßt die Erschienenen und gibt einen Überblick über die Entwicklung der Gesellschaft seit Wiedergründung im Jahre 1949. Er erstattet Bericht über die Mitgliederbewegung und legt den Kassenbericht vor. Die Kasse wird von den Herren Scheele und Thiele geprüft und in Ordnung befunden.

Der Vorsitzende weist auf die besondere Bedeutung der diesjährigen Tagung hin, bei der die Mehrzahl der Redner für Hauptvorträge Kollegen aus dem Ausland sind.

Der Grund für die Verschiebung dieses Schwerpunktes ist darin zu erblicken, daß in Deutschland keine kolloidchemischen Institute mehr existieren. Der Vorstand ist der einstimmigen Ansicht, daß in Anbetracht der Bedeutung der Kolloidwissenschaft für die reine Grundlagenwissenschaft wie für die Industrie es erforderlich ist, daß den verantwortlichen Stellen in Staat und Industrie Vorschläge unterbreitet werden müssen, wie diesem Mangel Abhilfe geschaffen werden kann. Wie im Ausland, so muß es auch in Deutschland möglich sein, daß Kolloidchemie Forschungsgebiet wie Lehrfach an deutschen Hochschulen wird.

Schluß der Vorstandssitzung: 20,30 Uhr.

1. Sitzung

am Samstag, den 29. September 1951 im Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Köln, Zülpicher Str. (Augusta-Hospital), Beginn: 8,30 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring

Der Vorsitzende eröffnet die Versammlung und begrüßt die Erschienenen mit den Worten:

Meine Damen und Herren!

Ich eröffne unsere diesjährige Arbeitstagung, die fünfzehnte seit Bestehen der Gesellschaft, die zweite seit Neugründung der Gesellschaft nach dem Kriege, und heiße Sie alle, Gäste wie Mitglieder, gleichgültig ob aus West- oder Ostdeutschland oder von jenseits unserer Grenzen, herzlich willkommen. Mein besonderer Gruß gilt zunächst allen Vertretern befreundeter Gesellschaften, insbes. der Gesellschaft deutscher Chemiker sowie der deutschen Bunsengesellschaft, die heute unter uns weilen. Weitere Vertreter begrüße ich hiermit unter Vermeidung von Einzelaufführungen insgesamt und heiße sie alle herzlich willkommen.

Die Kolloidforschung, das darf ich wohl mit Bewußtsein betonen, steht auch heute mit in der vordersten Front der modernen physikalisch-chemischen Naturforschung. Unsere Gesellschaft sucht deshalb neben der Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft auch einen engen Kontakt mit befreundeten Gesellschaften anderer spezieller oder allgemeiner Fachrichtungen, denn das Gesamtgebäude der Naturforschung hat nur dann einen gesicherten Bestand, wenn es auf vielen Pfeilern ruht. Zu einem dieser Pfeiler aber gehört die Kolloidwissenschaft, Kolloidchemie wie Kolloidphysik. Denn die übermolekularen Strukturen und die sie aufbauenden schwächeren sekundären Kräfte sind für das gesamte Weltbild in gleichem Maße wichtig wie die primären Kräfte, die Atom- und Molekularstruktur beherrschen. Darum freuen wir uns, wenn an unserer Tagung Vertreter auch anderer Gesellschaften und Disziplinen teilnehmen, die alle in ihrer Gesamtheit letzten Endes dem gleichen Ziele dienen.

Die Kolloidwissenschaft hat sich im wesentlichen aus der Chemie, insonderheit der physikalischen Chemie entwickelt, da neben Chemismus physikalische Vorgänge und

Gesetze bei Kolloiden zumeist eine integrierende Rolle spielen. Darüber hinaus aber haben wir — worin mir jeder Kolloidforscher zustimmen wird — hier auch mit Eigengesetzlichkeiten zu rechnen. Vernachlässigung der einen oder anderen Richtung wird uns deshalb das Gesamtstrukturbild, möge es organischer oder anorganischer Natur sein, immer nur unvollkommen offenbaren. Nur in der Zusammenfassung aller Erkenntnisse kann der Fortschritt liegen, wobei jeder Baustein nicht nur seine Berechtigung sondern notwendigste Berücksichtigung im Gesamtgebäude finden muß, so daß das Wort „Zuständigkeit" als Veto von keiner der gleichberechtigten Disziplinen erhoben werden sollte. Wir haben deshalb mit voller Überlegung unsere diesjährige Hauptversammlung zeitlich unmittelbar anschließend an die große Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker angeschlossen, um damit zum Ausdruck zu bringen, daß die Chemie eine der großen Mutterwissenschaften ist, aus der die Kolloidwissenschaft hervorging. Und wie ich glaube und Sie aus dem Programm ersehen, steht sie sicher nicht an untergeordneter Stelle.

Mein Gruß und mein Dank gilt weiterhin allen unseren Rednern, die heute und morgen ihre neuesten Erkenntnisse in unserem Kreis zur Diskussion stellen. Einen besonderen Dank aber möchte ich vor allem unseren ausländischen Gästen und hier wiederum unseren ausländischen Rednern entbieten. Die Kolloid-Gesellschaft hat von jeher die internationale Verbundenheit mit ihren engeren Fachkollegen aller Länder betont. Den Grund hierfür zu suchen, ist nicht zu schwer. Wir Kolloidforscher hatten in dem ersten Dezennium der Entwicklungsgeschichte unserer Wissenschaft den Kampf zu führen um Anerkennung unserer Wissenschaft. Ebenso wie in Deutschland, so waren es auch in anderen Ländern der Erde Pioniere, d. h. Männer, die abseits von der üblichen Straße ihren Weg gingen und sich mit den bisher nicht erklärbaren, darum aber umso interessanteren Eigenschaften der Kolloide, ihrem Verhalten und ihren Stabilitätsbedingungen befaßten. Ist es daher verwunderlich, wenn sich diese Männer und ihre Schulen eng zusammenschlossen, gleichgültig, ob sie in Ost oder West oder diesseits oder jenseits des Ozeans lagen? Durch diese gemeinsamen Schicksale wurde die Kolloidwissenschaft mehr als manche der anderen Disziplinen zu einer Brücke zu den Wissenschaftlern anderer Länder, und diese Verbindung hat unsere Gesellschaft als berufene Vertreterin unseres Wissenschaftszweiges bis zum heutigen Tage gepflegt und betont. Ich freue mich daher, daß unser Vortragsprogramm durch die aktive Beteiligung namhaftester Vertreter aus den USA., England, Frankreich, Holland, Finnland, der Schweiz, Österreich, Jugoslawien und Ungarn so besonders interessant gestaltet werden konnte. Wir Kolloidforscher rechnen uns alle zu einem großen persönlichen Arbeitskreis, und darum möchte ich der Hoffnung Ausdruck geben, daß wir außer den wissenschaftlichen Diskussionen während der offiziellen Tagung auch in privaten Unterhaltungen durch näheres Kennenlernen mit unseren ausländischen Freunden manchen wissenschaftlichen Gedankenaustausch anbahnen, der dann weitere Früchte im Interesse unserer Wissenschaft auch nach der Tagung noch bringen möge.

Daß unsere Tagung auch im Ausland großem Interesse begegnet, habe ich aus vielen Zuschriften ausländischer Kollegen aus Schweden, Dänemark, England, Frankreich, Holland und den USA. erfahren, die wegen der gleichzeitig stattfindenden Jubiläumstagung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft als Gäste nicht anwesend sein können, deren Grüße ich deshalb insgesamt der Versammlung entbieten möchte. Prof. Hauser vom Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA., hat mich mit einem ausführlichen Anschreiben ganz besonders gebeten, alle Kollegen zu grüßen und einen Abschnitt seines Schreibens zur Verlesung zu bringen. Ich komme dieser Bitte gern nach. Er schreibt u. a.:

„Ein Vergleich der Vortragsthemen, die für die Septembertagung der „Division of Colloid Chemistry of the American Chemical Society" in New York City angekündigt sind, und der Arbeiten, die wenigstens einen gewissen Kontakt mit kolloidchemischen Fragestellungen haben für den "XII. International Congress of Pure and Applied Chemistry" in New York, mit denjenigen, die Sie hier hören werden, muß jeden objektiven Wissenschaftler zu der Feststellung veranlassen, daß Ihre Tagung nicht nur bei weitem internationaler, sondern auch (und dies ist besonders wichtig) von weit größerer Bedeutung ist für jeden aktiv tätigen oder wenigstens interessierten Forscher an den Problemen, die die Wissenschaft der Kolloide zu bieten hat."

Nun, wir freuen uns darüber, daß unsere Tagung im Ausland dieses Echo findet. Unsere Freude darüber und unser Dank hierzu aber gilt Ihnen, meine Herren Vortragenden aus dem Ausland. Daher nochmals herzlich willkommen!

Meine Damen und Herren! Erlauben Sie, daß ich zweier unserer Vortragenden besonders gedenke. Es sind dies die zwei Senioren unter uns Kolloidforschern. Zunächst Sie, mein sehr verehrter Herr Professor Samec. Ich weiß, daß Sie aus gesundheitlicher Rücksichtnahme bis in die letzten Tage nicht genau wußten, ob Sie würden kommen können. Umso erfreuter war ich, als ich dann das Telegramm erhielt. Sie sind uns allen ja kein Unbekannter. Auf Grund Ihrer sich über viele Jahre erstreckenden experimentellen Arbeiten zur „Kolloidchemie der Stärke" konnten Sie aufzeigen, daß die klassischen Methoden der organischen Chemie seinerzeit nicht ausreichten zur Erforschung dieses komplizierten organischen Naturstoffs. Durch Einführung neuer Methoden wie Elektrodialyse, Elektrodekantation u. a. widmeten Sie sich dann insbesondere der Rolle des Phosphors in den verschiedenen Stärkearten, sowie der Rolle eines Phosphor-Stickstoff-Paarlings, wobei Ihre Ergebnisse als wesentliche Ergänzung zu den enzymatischen Befunden stets mit Ihrem Namen verbunden bleiben werden. Sehr verehrter Herr Samec, Sie sind Träger des Laura R. Leonard-Preises des Jahres 1938 unserer Gesellschaft, und wir freuen uns, heute Ihren Vortrag über „Stärkeforschung — in Rückblick und Ausblick" hören zu dürfen.

Als weiteren unserer Altmeister möchte ich Sie, sehr verehrter Herr Professor Wintgen, herzlichst begrüßen und Ihnen in gleicher Weise danken, daß Sie zu uns über das Thema „Zum Wachstum kolloider Keime" sprechen werden. Sie kommen, sehr verehrter Herr Wintgen, aus einer klassischen Schule der Kolloidchemie, aus dem Institut R. Zsigmondy's. Durch Einsatz exakter physikalisch-chemischer und kolloidchemischer Methoden wie Dialyse, Ultrafiltration, Leitfähigkeitsmessungen von Sol und Ultrafiltrat, Wanderungsgeschwindigkeiten u. a. konnten Sie über mehrere Jahrzehnte wertvolle Erkenntnisse über Struktur und Ladung der Mizellionen erhalten. Durch Prägung des Begriffes Äquivalentaggregation erhielten unsere Vorstellungen über das Mizellion eine seinerzeit wesentliche Vertiefung. In Ihren neuesten Arbeiten über den Mechanismus der Emulsionspolymerisation schließlich übermitteln Sie uns wertvollste Erkenntnisse über die mechanisch so einfach verlaufenden Vorgänge, im Innern und — genetisch gesehen — jedoch bisher durchaus nicht geklärten Verhältnisse in Emulsionen.

Wir freuen uns und sind dankbar, daß beide unserer Senioren, die — ich bitte die Indiskretion zu verzeihen — kurz vor bzw. kurz nach Vollendung ihres 70. Geburtstages, heute in alter Forscherfreude und -frische zu uns sprechen, und dafür danken wir Ihnen.

Meine Damen und Herren! Kolloidtagungen kann man abhalten entweder unter Voranstellung eines einzigen speziellen Tagungsthemas, oder aber man kann gleichsam aus den verschiedensten Gebieten der Kolloidforschung sehr verschiedenartige Spezial-Probleme behandeln lassen. Ich habe den letzteren Weg gewählt. Ich glaube, daß hierdurch die Querverbindungen zwischen den verschiedenen Arbeitsrichtungen leichter offenbar werden, die gerade in der Kolloidwissenschaft besonders zutage treten. Ich bitte mich jedoch nicht mißzuverstehen. Es soll dies keineswegs bedeuten, daß es sich etwa um allgemeine Betrachtungen über die Anwendbarkeit der Kolloidwissenschaft auf diese oder jene Fragestellung handelt. Über diese Zeit des Beweises einer Anwendbarkeit der Kolloidwissenschaft — so denke ich — sind wir hinaus. Wir wollen vielmehr mit diesen verschiedenartigen Themen zeigen, wie fruchtbar sich die kolloidchemische Betrachtungsweise auf allen Gebieten wieder erweist, aber auch von welchen verschiedenartigsten Gesichtspunkten aus Kolloidprobleme und hochmolekulare Stoffe mit Erfolg zu bearbeiten sind.

Meine Damen und Herren! Bevor wir in das Programm eintreten, habe ich noch eine Pflicht zu erfüllen: Ich habe die schmerzliche Pflicht, Sie von dem Ableben zweier unserer Mitglieder in Kenntnis zu setzen. Es sind dies

Dr. Friedrich Kranz,

Bergedorfer Eisenwerk, Hamburg-Bergedorf, der aus einem erfolgreichen Schaffen plötzlich abberufen wurde, und

Arthur Imhausen,

Witten

Arthur Imhausen gehörte der Gesellschaft seit ihrer Gründung an, war lange Jahre Mitglied des Vorstandsrates und In-

haber des Laura R. Leonard-Preises des Jahres 1935. Wir betrauern in dem Verstorbenen eine Persönlichkeit, die stets bestrebt war, auf dem Gebiet der Kolloidchemie der Seifen die wissenschaftlichen Erkenntnisse in der Praxis zu verwerten. Wir werden beiden Mitgliedern, dem jungen wie dem älteren, ein ehrendes Andenken bewahren.

Verehrte Versammlung! Unsere heutige Tagung findet im Chemischen Institut der Universität Köln statt. Ich möchte dem Hausherrn, Herrn Prof. Dr. Alder, herzlichst danken, daß er uns als Gäste in seinem Hause aufgenommen hat. Wir befinden uns hier an einer Forschungsstätte erster Weltgeltung. Wir sind im Hause des jüngsten Nobelpreisträgers. Ich darf die Mitarbeiter von Herrn Professor Alder — der leider heute vormittag durch anderweitig laufende Vorträge verhindert ist, anwesend zu sein — bitten, unseren Dank ihrem Lehrer übermitteln zu wollen. Mit diesem Dank verknüpfe ich zugleich auch den Dank an die Organisation und Institutionen der Gesellschaft Deutscher Chemiker, die mich in manchen Angelegenheiten bestens unterstützt haben.

Und nun wollen wir zu dem offiziellen Tagungsprogramm übergehen, und ich möchte somit die eigentliche Arbeitstagung eröffnen.

1. Vortrag des Herrn **M. Samec**-Ljubljana: Die Stärkeforschung in Rückblick und Ausblick.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Erbring.

2. Vortrag des Herrn **R. Wintgen**-Köln: Zum Wachstum kolloider Keime.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Hüttig, Erbring, Jürgen-Lohmann, Ekwall, Stauff, Wapler, Deuel.

3. Vortrag des Herrn **G. P. Dervichian**-Paris: Propriétés mécaniques des couches superficielles de protéines

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Erbring, Wintgen, Müller-Marburg, Samec, Schultze-Marburg, Jaeger, Schulmann, van den Berg.

4. Vortrag des Herrn **M. Joly**-Paris: Viscosité non-newtonienne dans les couches monomoléculaires.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Thiele, Müller-Marburg, van den Berg.

5. Vortrag des Herrn **J. H. Schulman**-Cambridge: Selective Flotation of metals and minerals.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Erbring, Jaeger, Theile, Siedler, Schulze, Ekwall, Hüttig, von Eichborn, Hoyer.

Schluß der Sitzung: 13,15 Uhr.
Anwesend: ca. 300 Personen.

2. Sitzung

am Samstag, den 29. September 1951, im Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Köln, Zülpicher Str. (Augusta-Hospital), Beginn: 15,00 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

1. Vortrag des Herrn **L. Ubbelohde**-Düsseldorf: Statische Tragfähigkeit adsorbierter Filme und deren Messung.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Ramsauer, Erbring, Schulze, Kern-Mainz.

2. Vortrag des Herrn **W. Grassmann**-Regensburg: Elektrophorese und Chromatographie als Hilfsmittel zur Erforschung hochmolekularer Stoffe.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Stauff, Antweiler, Hoffmann.

Den Vorsitz übernimmt Herr Deuel-Zürich.

3. Vortrag des Herrn **G. Scheibe**-München: Die Verwendung der Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet zur Konstitutionsaufklärung hochpolymerer Verbindungen.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Kern-Mainz, Hoffmann, Frau Dobry.

4. Vortrag von Frau **Dobry**-Paris: Über den elektroviskosen Effekt.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Jürgen-Lohmann.

5. Vortrag des Herrn **G. Schmid**-Stuttgart: Die mechanische Natur des Abbaus von Makromolekeln mit Ultraschall.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Deuel, Kern-Mainz, Linke, Wapler, Hunsmann.

Schluß der Sitzung: 19,00 Uhr.
Anwesend: 300 Personen.

Zwangloses Beisammensein

der Teilnehmer im Festsaal des Hotels Kölner Hof, gegenüber dem Hauptbahnhof, am Samstag, den 29. September 1951, 20,00 Uhr.

Es erschienen etwa 150 Personen.

3. Sitzung

am Sonntag, den 30. September 1951, im Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Köln, Zülpicher Str. (Augusta-Hospital), Beginn: 8,20 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

1. Vortrag des Herrn **U. Hofmann**-Regensburg: Neue Erkenntnisse auf dem Gebiete der Thixotropie.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Sippel, Ramsauer, von Engelhardt, Schulman, Erbring, Peter, Deuel, Netzel, Griesbach, Tampke, Pawlowski.

2. Vortrag des Herrn **H. Deuel**-Zürich: Organische Derivate von Tonmineralien.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Hofmann, von Engelhardt.

3. Vortrag des Herrn **G. F. Hüttig**-Graz: Die Kinetik der Alterung von aktivem Magnesiumoxyd.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Mittag, Römer, Böhner.

4. Vortrag des Herrn **H. L. Booij**-Leiden: Neuere Untersuchungen über Koazervate von Seifen.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Schulman, Ekwall, Deuel, Dervichian, Kiessig.

5. Vortrag des Herrn **E. Matijevic**-Zagreb: Über den Koagulationsmechanismus der hydrophoben Kolloide. Besprechung der Versuchsergebnisse mit Silberhalogenid-Solen in stat. nasc.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Hüttig, Hosemann.

Schluß der Sitzung: 13,05 Uhr.

Anwesend: ca. 250 Personen.

4. Sitzung

am Sonntag, den 30. September 1951, im Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Köln, Zülpicherstr. (Augusta-Hospital), Beginn: 15,05 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

1. Vortrag des Herrn **P. Ekwall**-Åbo: Grenzflächenchemische Reaktionen zwischen Aluminiumionen und Fettsäuren sowie Harzsäuren.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Schulman, Dervichian, Erbring

2. Vortrag des Herrn **J. Stauff**-Frankfurt/Main: Thermodynamisch stabile Assoziationskolloide.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Jenckel.

3. Vortrag des Herrn **H. Thiele**-Kiel: Gestaltsänderung der Seifenmizelle.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Stauff, Ekwall.

4. Vortrag des Herrn **H. Specker**-Münster: Über den elastisch-plastischen Schwefel.

An der Aussprache beteiligen sich die Herren Schenk, Stuart, Jenckel, von Stackelberg, Kerstner, Krebs.

5. Vortrag des Herrn **D. Peters**-Hamburg: Zerschäumungsanalyse als Hilfsmittel für die Charakterisierung von löslichen Proteinen.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Schultze-Marburg.

6. Vortrag des Herrn **J. Reitstötter**-Berlin: Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit fester Materialien auf die Ausbildung des Randwinkels an den Grenzflächen fest/flüssig.

7. Vortrag des Herrn **J. L. von Eichborn**-Karlsruhe: Hysteretisches Benetzungsgleichgewicht Luft-Wasser-Metall unter Berücksichtigung des Wasserdampfes.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Reitstötter.

8. Vortrag des Herrn **R. Hosemann**-Berlin: Bestimmung der statistischen Strukturparameter in kolloiden und hochmolekularen Stoffen.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Hofmann.

9. Vortrag des Herrn **W. Kast**-Dormagen: Neue Einblicke in den Deformationsvorgang der Zellulose-Gele durch vollständige röntgenographische Orientierungsmessungen.

10. Vortrag des Herrn **F. H. Müller**-Marburg: Weitere Versuche zur Kaltverstreckung.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Kast.

11. Vortrag des Herrn **A. von Antropoff**-Ebstorf: Über die Adsorption von kleinsten bis zu höchsten Drucken.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Schuster.

12. Vortrag des Herrn **H. Erbring**-Köln: Die papierchromatographische Methode als Hilfsmittel zur Erforschung pflanzenchemischer Inhaltsstoffe.

An der Aussprache beteiligt sich Herr Jaeger.

* * *

Der Vorsitzende, Herr Erbring, dankt zum Schluß nochmals sowohl sämtlichen Rednern für die vielseitigen und interessanten Berichte aus ihren Forschungsgebieten sowie allen Teilnehmern der Tagung für ihr Interesse.

Herr Schulman-Cambridge übermittelt den Dank der ausländischen Gäste und gibt der Hoffnung Ausdruck, daß deutsche Kolloidforscher recht bald als Gäste auf Tagungen im Ausland, insbesondere auch in England, anwesend sein mögen. Sie seien herzlichst willkommen.

Herr Erbring dankt für diese Einladungen und bekennt sich namens der Gesellschaft in diesem Zusammenhang nochmals zu dem Leitspruch: Wissenschaft kennt keine Grenze.

Herr Müller spricht in herzlichen Worten dem Vorsitzenden den Dank sämtlicher Teilnehmer aus für die Vorbereitung der Tagung sowie für ihren in organisatorischer Hinsicht musterhaften Ablauf.

Der Vorsitzende schließt die Versammlung mit den Worten „Auf Wiedersehen bei der nächsten Kolloid-Tagung".

Schluß der Sitzung: 18,50 Uhr

Anwesend: ca. 200 Personen.

Ordentliche Mitgliederversammlung im Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Köln, Zülpicher Str. (Augusta-Hospital), am Sonntag, den 30. September 1951.

Beginn: 18,55 Uhr.

Vorsitzender: Herr Erbring.

Der Vorsitzende gibt einen kurzen Abriß über die Entwicklung der Gesellschaft seit ihrer Wiederbegründung, gibt einen Bericht über die Mitgliederbewegung und erstattet Kassenbericht.

Laut § 5 der Satzung der Gesellschaft stellt der Vorstand seine Ämter zur Verfügung und bittet um Entlastung. Herr Reitstötter übernimmt die Leitung der Versammlung und stellt den Antrag auf Entlastung des Vorstandes. Der Antrag wird einstimmig angenommen.

Herr Reitstötter schreitet sodann zur Neuwahl des Vorstandes. Als Vorsitzender wird Herr Erbring vorgeschlagen. Ein Gegenvorschlag wird nicht eingebracht. Die Versammlung wählt einstimmig wiederum Herrn Erbring zum Vorsitzenden der Gesellschaft. Als stellvertretende Vorsitzende werden Herr Müller sowie Herr Imhausen vorgeschlagen. Herr Imhausen bittet, von seiner Wiederwahl Abstand zu nehmen.

In diesem Zusammenhang wird von Herrn Müller sowie von Herrn Erbring die Frage aufgeworfen, ob es zweckmäßig erscheint, als weiteren stellvertretenden Vorsitzenden einen Herrn aus der Industrie heranzuziehen, oder ob der Vorstand sich ausschließlich aus Vertretern der Wissenschaft zusammensetzen soll.

Über diese Vorschläge wird zur Abstimmung geschritten. Sämtliche anwesenden Mitglieder entscheiden sich für die Heranziehung eines Herrn aus der Industrie, und sie bitten einstimmig Herrn Imhausen, das Amt wiederum zu übernehmen. Die Wahl ergibt, bis auf drei Stimmenthaltungen, die Wiederwahl von Herrn Imhausen, so daß sich der neue Vorstand nunmehr zusammensetzt aus:

Vorsitzender: Prof. Dr. Erbring, Köln, stellvertretender Vorsitzender: Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg und Dr. K. H. Imhausen, Witten.

Die gewählten Herren danken für das Vertrauen und versprechen, weiterhin die Belange der Gesellschaft und damit die Belange der Kolloid-Wissenschaft nach besten Kräften vertreten zu wollen.

Herr Erbring schlägt weiterhin in Abänderung der Satzung die Wahl eines geschäftsführenden Vorstandsmitgliedes vor, dem die Führung der geschäftlichen Arbeiten sowie die Verwaltung der Kasse obliegt. Er schlägt in Abänderung des § 4 der Satzung daher folgende Formulierung dieses Paragraphen vor:

„Die Vereinsgeschäfte werden vom Vorstand geführt, der sich aus folgenden Personen zusammensetzt:

Dem Vorsitzenden, zwei stellvertretenden Vorsitzenden, sowie einem geschäftsführenden Vorstandsmitglied.

Der Vorsitzende der Gesellschaft, die stellvertretenden Vorsitzenden, sowie die Mitglieder des Vorstandsrates sind ehrenamtlich tätig. Die von dem geschäftsführenden Vorstandsmitglied zu leistenden geschäftsführenden Arbeiten werden von der Gesellschaft vergütet. Das geschäftsführende Vorstandsmitglied arbeitet nach Anweisung des Vorsitzenden."

Dieser Antrag auf Abänderung der Satzung wird einstimmig angenommen.

Herr Erbring schlägt als geschäftsführendes Vorstandsmitglied Herrn Thiele-Kiel vor. Herr Thiele wird einstimmig von der Versammlung gewählt.

Schluß der Sitzung: 19,30 Uhr.

Anwesend: 21 Personen.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Slovenischen Akademie der Kunst und Wissenschaften, Ljubljana, Jugoslavien

Die Stärkeforschung im Rückblick und Ausblick*)

Von M. Samec

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Oktober 1951)

Es ist mir eine große Ehre und Freude nach so vielen schicksalsschweren Jahren wieder im Rahmen der Kolloidgesellschaft sprechen zu können.

Ich bin heute leider nicht in der Lage, Ihnen von neuen experimentellen Ergebnissen oder Theorien zu berichten, vielmehr muß ich Sie bitten, mir vier Dezennien zurück zu folgen und mit mir nochmals den Weg zu gehen, welchen ich seit dem Jahre 1910 gegangen bin, um zuerst allein, dann gleichzeitig mit einigen Fachkollegen und teilweise gemeinsam mit ihnen in das Dunkel der Stärkechemie vorzudringen.

1. Phosphor in der Stärke

Läßt man nicht zu konzentrierte, unter Druck bereitete Lösungen von Kartoffelstärke bei gewöhnlicher Temperatur aseptisch altern, so beobachtet man neben einem Absinken der Viskosität einen zwar kleinen, aber deutlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Da dies auch in Gefäßen geschieht, in welchen ein Einwandern von Elektrolyten aus der Gefäßwand oder eine Oxydation ausgeschlossen ist, mußten wir annehmen, daß in der Stärkelösung ein Stärke-Elektrolyt-Paarling existiert, welcher allmählich den Elektrolyt abspaltet und so einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bedingt. In Anlehnung an die Beobachtungen von I. Wolff und A. Fernbach und von E. Feuard nahmen wir an, daß es sich um einen Phosphorsäurepaarling der Stärke handelt. Viel rascher ändert sich die Stärkelösung beim Erhitzen unter Druck, etwa bei 110 bis 120°C. Unter Beachtung aller erdenklichen Vorsichtsmaßregeln, wie Ausschluß von Luft, streng neutrale Reaktion, Ausschluß einer Reaktionsmöglichkeit der Stärke mit der Gefäßwand, wird der besonders auffällige Abfall der Viskosität von folgenden Eigenschaftsänderungen begleitet: die Fällbarkeit durch Alkohol nimmt ab, die elektrische Leitfähigkeit nimmt zu und die in gleichen Zeiten elektrisch überführbare Substanzmenge sinkt.

Wird die gekochte Stärkelösung durch Dialyse und Elektrodialyse extrem gereinigt, findet man in der verbleibenden Stärkesubstanz um so weniger Phosphorsäure je länger das Erhitzen gedauert hat (Abb. 1).

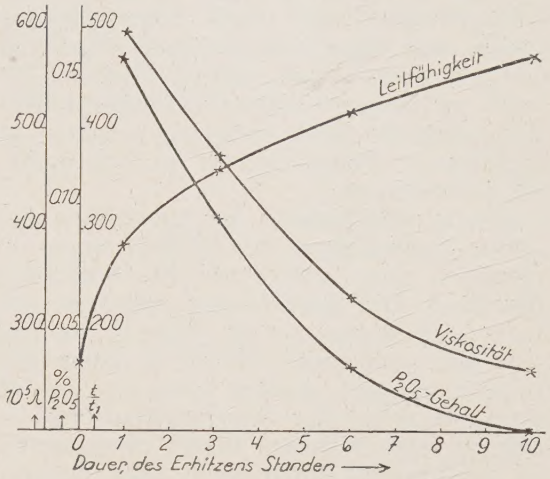


Abb. 1
Eigenschaftsänderung als Funktion der Erhitzungsdauer

Durch diese Beobachtungen wurde unser Gedanke chemisch analytisch bestätigt.

Viele anderen Beobachtungen legten es nahe, an eine esterartige Bindung der Phosphorsäure zu denken. Bei Bestehen einer solchen müßte die Kartoffelstärke zweierlei Abbaureaktionen zugänglich sein: 1. Abspaltung der Phosphorsäure durch Phosphatasen und 2. Abbau der organischen Molekel ohne Abspaltung der Phosphorsäure. Beide Reaktionen haben wir gefunden. 1. Extrakte aus Glycina hyspida, aus gemahlener Hefe, aus Muskel oder Femur bringen die in der Stärke anwesende Phosphorsäure praktisch vollkommen in anorganische Form und — wie wir gemeinsam mit E. Waldschmidt-Leitz gefunden haben — auch gereinigte Nieren- und Hirn-Phosphatase. Die erstgenannten Präparate waren amylasehaltig, die letzteren von Amylasen weitgehend befreit. 2. Ein Abbau der Stärke unter Schonung der Phosphorsäurebindung gelingt sowohl unter dem Einfluß von Säuren als auch bei der diastatischen Hydrolyse.

Diese Beobachtungen wurden von anderen Autoren vielfach bestätigt und ergänzt. K. Myrbäck und A. Ahlborg erhielten eine große Anzahl P-haltiger diastatischer Dextrine mit 4,35% und mehr P_2O_5, und

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

Northrop und Nelson stellten durch Säureabbau Produkte her, in welchen 1 Grammatom Phosphor 3 $C_6H_{10}O_5$-Resten entsprach. Th. Posternak isolierte schließlich aus Kartoffelstärke durch diastatische Hydrolyse ein Gemisch von Tetra- und Hexa-ose-Phosphorsäure und durch Säurehydrolyse daraus den bekannten Robinson-Ester (das ist Glukose-6-Phosphorsäure). Hiedurch ist nicht nur unsere Estertheorie bestätigt, sondern auch die Stelle festgelegt worden, an welcher die Phosphorsäure im Polysaccharid gebunden ist.

Die zur Entfernung der Elektrolyte benutzte Elektrodialyse der Stärkelösungen ermöglicht eine interessante Fraktionierung derselben. Die Stärkelösung entmischt sich in ein fast klares, wenig viskoses Sol und eine dicke schleimige Gallerte. Je länger die Lösung gekocht worden war, ein um so größerer Anteil der Stärkesubstanz tritt in Solform auf. Während dieses phosphorfrei ist, ist das Gel durch einen zwar kleinen, aber sehr konstanten Phosphorgehalt ausgezeichnet. Dieser beträgt 0,17% P_2O_5 oder 1 Grammatom Phosphor je ca. 40000 Gramm Polysaccharid. Man wird verstehen, daß Fachkollegen schwer zu gewinnen waren,

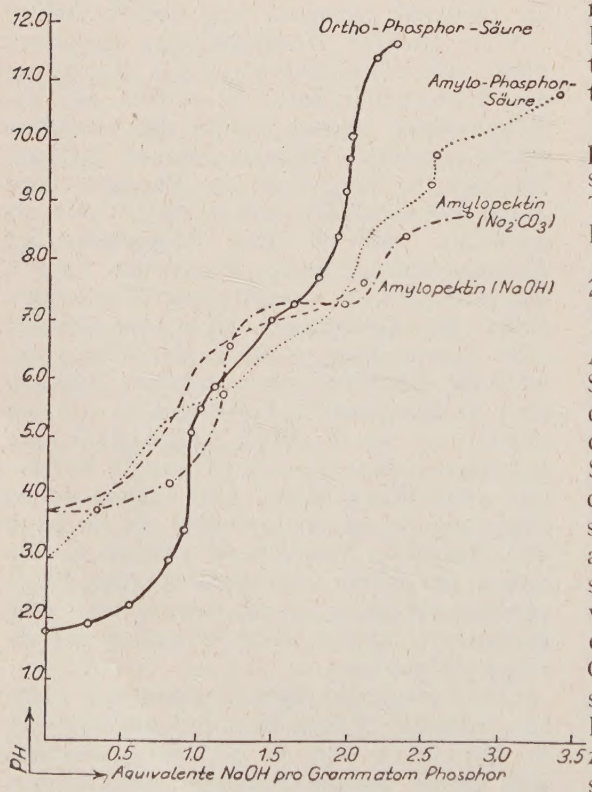


Abb. 2 Titrationskurven der Amylosephosphorsäure

diesen minimalen Mengen eines Begleitelementes wesentliche Einflüsse auf die Eigenschaften des hochmolekularen Stoffes zuzuschreiben. Und doch ist es so.

Da bei der Elektrodialyse nicht nur die Begleitelektrolyte aus der kolloiden Lösung auswandern, sondern auch die zur Phosphorsäure in Beziehung stehenden Gegenionen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden, stellt das elektrodialytisch erhaltene Gel eine kolloide Säure dar, welche bei der potentiometrischen Titration ähnliche Titrationskurven liefert wie die Phosphorsäure (Abb. 2).

Da diese Stärkefraktion mit ihrer Schleimigkeit etwa jene Eigenschaften besitzt, wie sie L. Maquenne seinem hypothetischen Amylopektin zugeschrieben hat, übernahmen wir für sie diese Bezeichnung, während wir die in Solform auftretende Fraktion als Amylosen ansprechen.

Das durch Druckkochen und Elektrodialysieren dephosphorylierte Amylopektin kann man in alkalischer Lösung mit $POCl_3$ phosphorylieren. Man erhält Organophosphorsäuren, welche in der Viskosität ihrer Lösungen, in ihrem sauren Charakter, im Laugenbindungsvermögen das native Amylopektin erreichen oder — falls die Phosphorylierung ausgiebiger war, weit übertreffen. Es resultieren ganz prächtige feste Gallerten, welchen auch eine praktische Bedeutung zukommen dürfte.

Die Kationen, mit welchen die Amylophosphorsäure in den Stärkekörnern abgesättigt ist, sind nach Versuchen von H. Tryller von wesentlichem Einfluß auf die Eigenschaften der Kartoffelstärke.

2. Stärken verschiedener Pflanzen

Die an der Kartoffelstärke entwickelten Anschauungen haben wir an verschiedenen Stärken überprüft. Hierbei stießen wir auf die auffallende Tatsache, daß die elektrodialytische Fraktionierung wohl aus jeder Stärke eine Sol- und eine Gelphase abscheidet, daß aber die Gelphasen untereinander sehr große Unterschiede zeigen, und daß auch der Entmischungsvorgang sehr verschieden verläuft. In einem extremen Falle wie bei Kartoffelstärke oder Kurkumastärke erfolgt die Phasentrennung sehr rasch, die Gelphase ist schleimig bis gallertig, durchscheinend und hat eine starke elektrische Ladung. In anderen Fällen wie bei der Weizenstärke trennen sich die beiden Phasen sehr langsam, die Gelphase ist weiß flokkig, ihre elektrische Ladung ist gering. Wir

konten so die Stärken in zwei Hauptgruppen einteilen und zwar in eine Kartoffel- und eine Weizengruppe. Zwischen diesen beiden Stärkegruppen bestehen tiefgreifende Unterschiede. Während nämlich in der Kartoffelstärke und ihren Verwandten der Phosphor Träger der sauren Eigenschaften ist und die hohe

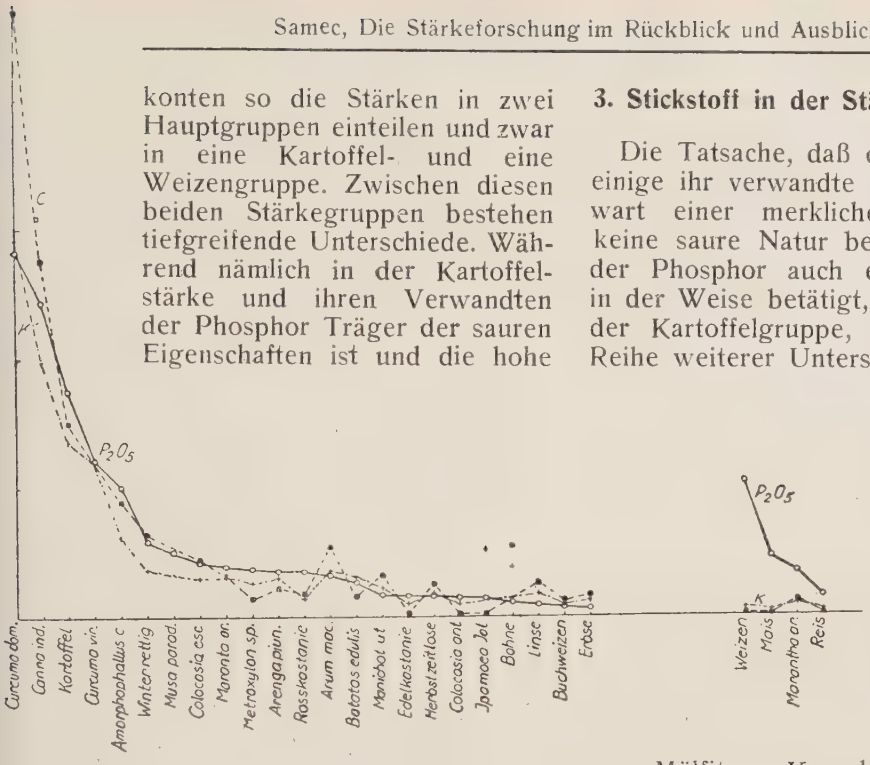


Abb. 3 Phosphorgehalt, elektrische Leitfähigkeit und Wasserstoffionenkonzentration verschiedener Stärken

elektrische Leitfähigkeit und H-Ionenaktivität deckt, erscheint in der Gruppe der Weizenstärke der Phosphor in irgend einer Weise maskiert. (Abb. 3).

Abb. 3 zeigt ein Diagramm, in welchem links die Stärken der Kartoffelgruppe, rechts die Stärken der Weizengruppe nach fallendem P-Gehalt geordnet sind.

Man sieht bei der ersten Gruppe im allgemeinen eine ausgesprochene Symbasie der Zahlen für den P-Gehalt, die elektrische Leitfähigkeit und H-Ionenkonzentration, in der Weizengruppe fehlt sie. Zur Kartoffelgruppe gehören jene Stärken, welche in wasserreichen Speicherorganen abgelagert werden, während in der Weizengruppe Stärken der Graminäen stehen.

Interessanterweise bestehen zwischen diesen beiden Stärkegruppen auch röntgenspektrographische Unterschiede, welche zuerst von Naray Szabo, später von J. R. Katz in gemeinsamer Arbeit mit uns festgestellt worden sind.

Die Stärken der Kartoffelgruppe haben ein linienreiches Diagramm (B-Spektrum nach Katz), die Stärken der Weizengruppe ein linienarmes Diagramm (A-Spektrum), zwischen beiden aber besteht noch ein Diagramm, welches dem B-Spektrum ähnlich, doch linienärmer ist (das C-Spektrum nach Katz).

3. Stickstoff in der Stärke

Die Tatsache, daß die Weizenstärke und einige ihr verwandte Stärken trotz Gegenwart einer merklichen Menge Phosphor keine saure Natur besitzen, und daß sich der Phosphor auch elektrochemisch nicht in der Weise betätigt, wie bei den Stärken der Kartoffelgruppe, war Anlaß für eine Reihe weiterer Untersuchungen.

Wir überprüften verschiedene Arbeitshypothesen, mußten aber eine Annahme nach der anderen fallen lassen. Es waren dies: Existenz unlöslicher Salze, Anwesenheit von Silikophosphaten, Veresterung mit mehreren OH-Gruppen, Maskierung im Sinne von Mälfitano-Komplexen. Bei den Versuchen, die organische Substanz mit Hilfe von ultravioletten Strahlen zu peptisieren, stießen wir jedoch auf eine auffallende Erscheinung, welche den Schlüssel zur Aufklärung gab. Während nämlich die so peptisierte Kartoffelstärke ihre negative

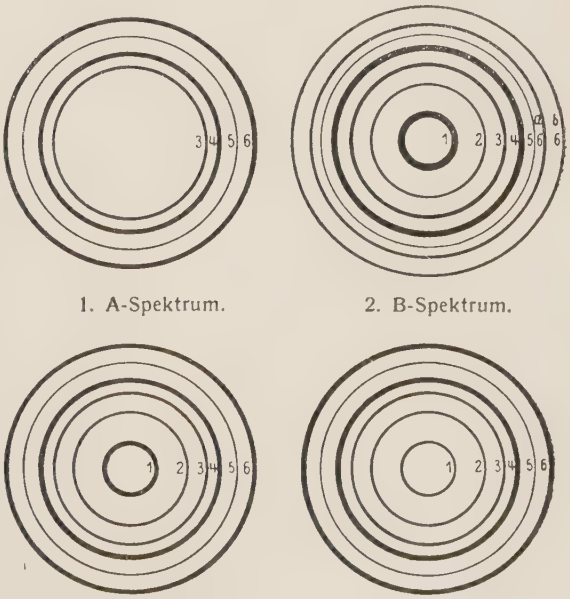


Abb. 4 1. A-Spektrum; 2. B-Spektrum; 3. C-Spektrum mit mittelstarkem 1-Ring; 4. C-Spektrum mit schwachem 1-Ring. Die Intensität ist schematisch durch die Linienbreite dargestellt

Ladung beibehält, ist die peptisierte Weizenstärke positiv geladen. Auf Grund dieser Tatsache widmeten wir unsere Aufmerksamkeit dem Stickstoff in den verschiedenen Stärken. Dieser widersteht, ähnlich wie der Phosphor, verschiedenen Reinigungsmanipulationen. Das atomare Verhältnis zwischen dem Phosphor und Stickstoff beträgt etwa 1:2. Wir mußten so in der Weizenstärke einen Stickstoff-Phosphor-Paarling annehmen. Um über seine Natur Näheres zu erfahren, wurde die Weizenstärke mit verschiedenen Agenzien gewaschen, welche als Lösungsmittel für Pflanzeneiweiß und Inkrusten bekannt sind, wie zum Beispiel Natriumchloridlösungen, verdünnte Natronlauge, Pepsinsalzsäure, Chlordioxyd und andere, jedoch ohne besonderen Erfolg. Erst das Waschen mit alkoholischer Kalilauge, welches Möser für die Enteiweißung vorschlug, öffnete den Weg zu weiterer Erkenntnis. Durch dieses Reagens wurde nämlich der Phosphor und der Stickstoff in sehr ausgiebigem Maße gleichzeitig entfernt.

Waldschmidt-Leitz und K. H. Meyer zeigten, daß die Nierenphosphatase den Phosphorgehalt der Weizenstärke sehr bedeutend drückt, und daß hierbei freie Aminogruppen auftreten.

Bei diesem Stand unserer Experimente veröffentlichte Posternak seine Beobachtungen, welche unsere Ansichten über die Existenz eines Stickstoff-Phosphor-Paarlings bestätigten. Er konnte zeigen, daß es Phosphatide sind, welche mit der Weizenstärke gekoppelt sind, und welche man durch kombinierte Behandlung mit Kalilauge und Alkohol entfernen kann.

4. Jodkolorimetrische Differenzierung der Stärkesubstanzen

Ich habe schon erwähnt, daß man Stärkelösungen durch Elektrodialyse in einen Sol- und einen Gelanteil zerlegen kann. Das durch wiederholtes Druckkochen und Elektrodialysieren dephosphorylierte Amylopektin unterscheidet sich wesentlich von den a priori phosphorfreien Amylosen. Führend ist die Jodfarbe. Die Solsubstanz (Amylosen) färbt sich mit Jod dunkelblau, bei Jodüberschuß grün (die Mischfarbe von blau und gelb), die Gelsubstanz aber färbt sich mit Jod violett, bei Jodüberschuß violettrot oder rot. Diese auf den ersten Blick recht belanglose Beobachtung war grundlegend für zahlreiche Arbeiten, welche schließlich zur Konstitutionsermittlung der Stärkesubstanz geführt haben. Die klassische Ansicht, daß der Übergang der Jodfarbe von blau über violett in rot und gelb kurzweg einen Abbau der Stärke anzeigt, hat nicht allgemeine Gültigkeit. Man hat vielmehr in den Stärkekörnern im allgemeinen zwei jodkolorimetrisch unterschiedene Stärkeformen anzunehmen. Wir nannten sie bis auf weiteres Amylo- und Erythrosubstanz. Dieser Unterschied ist nicht etwa durch Paarung mit Phosphorsäure bedingt, er ist nicht eine Folge des zur Entfernung der Phosphorsäure notwendigen andauernden Druckkochens.

Auch die Teilchengröße ist für diese Differenzen nicht verantwortlich zu machen. Ultrafiltrierte Kartoffelamylosen, deren mittlere Teilchengröße zwischen 2 und 4000 liegt, zeigen eine ebenso schöne tiefblaue Farbe wie das Ausgangssol mit der Teilchengröße über 100000, und wir kennen Erythrokörper mit der Teilchengröße M = 350000 und 5000, welche sich in der Jodfarbe nicht unterscheiden.

Auffallende Unterschiede fanden wir aber beim Altern. Die erstgenannten Sole verlieren sehr rasch an ihrer Viskosität, sie trüben sich und scheiden einen Teil der Stärkesubstanz aus. Die Erythrokörper sind aber zeitlich stabil.

Organische Fällungsmittel wie Alkohol oder Tannin fällen die Amylosen unvergleichlich leichter und unvollständiger als die Erythroamylosen. Das „Amylo-Koagulum ist sehr grobflockig, voluminös, das Erythrokoagulum ist feinpulverig, wasserarm. Nach dem Austrocknen gehen die Koagula der Amylokörper kaum in Lösung, die Koagula der Erythrokörper lösen sich leicht auf.

Lamellen aus eingetrockneten Amylosubstanzen haben eine größere Reißfestigkeit als Lamellen aus den Erythrokörpern. Watte nimmt die Amylokörper rasch und in großen Beträgen auf, die Erythrosubstanzen bleiben in Lösung, Amylosubstanzen binden viel mehr Jod als Erythrosubstanzen, das kolloide Schutzvermögen für Gold ist bei den ersteren viel besser ausgeprägt als bei den letzteren. Berücksichtigt man ferner, daß sich die Amylosubstanzen zur Erzeugung von Kunstmassen eignen, die Erythrosubstanzen aber nicht, so kommt man zu der Erkenntnis, daß alle diese Unterschiede durch sehr verschiedenausgeprägte übermolekulare Anziehungskräfte bedingt sind. Die Ursache dafür sahen wir in einer verschiedenen Betätigungsmöglichkeit der O-hal-

tigen Atomgruppen, welche ja notorische Träger von Restvalenzen sind. Es hat einer Reihe von Arbeiten bedurft, um den Grund dafür zu finden.

5. Organisch konstitutive Unterschiede

Die Säurehydrolyse der Amylo- und Erythrokörper verläuft auf den ersten Blick fast gleich. Unterschiede ergeben sich jedoch, wenn man den Gang der nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen gerechneten Reaktionskonstante mit fortschreitender Hydrolyse verfolgt. Bei den Amylosen nimmt nach anfänglicher Konstanz dieser Wert zu, bei den Erythrokörpern ab. Es müssen demnach in den beiden Stärkefraktionen verschiedene Bindungen vorkommen.

Die Azethylierung und Methylierung verläuft bei beiden Substanzen verschieden. Die Amylokörper verwandeln sich zum Beispiel bei der Azethylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid zunächst in eine glasklare Gallerte, welche sich allmählich verflüssigt, die Erythrosole gehen direkt als Azetate in Lösung.

Unter der Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd werden die Stärkesubstanzen zunächst hydrolytisch gespalten, so daß reduzierende Gruppen auftreten, welche später zu Karboxylgruppen oxydiert werden. Das Reduktionsvermögen von solchen Reaktionsgemischen zeigt daher zuerst einen Anstieg, später einen Abfall. Der Säuregrad nimmt dauernd zu. Die Amylokörper durchlaufen bei der Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd ein Erythrostadium. Vergleicht man den Zersetzungs-Verlauf der Amylosubstanz von diesem Moment an mit dem Hydrolyseverlauf der Erythrokörper, so findet man eine fast völlige Identität.

Ganz grundlegend waren unsere enzymatischen Studien. Nachdem von Kuhn und Ohlsson Verschiedenheiten zwischen diastatischen Fermenten aufgedeckt worden waren, versuchten wir unsere jodkolorimetrisch differenzierten Stärkefraktionen mit gut definierten Amylasen zu hydrolysieren. Gemeinsam mit Waldschmidt-Leitz ausgeführte Versuche haben uns zu der bedeutenden Erkenntnis geführt, daß die Amylokörper durch alle Amylasetypen praktisch vollständig verzuckert werden, daß aber bei den Erythrokörpern die Hydrolyse bei einem bestimmten Abbaugrad zum Stillstand kommt.

Die oft und so reichlich diskutierten Restdextrine stammen aus den Erythrokörpern. Da man fast immer Lintnerstärke als Substrat für enzymatische Studien verwendet hat, diese aber jodkolorimetrisch nicht einheitlich ist, ist es verständlich, daß man bei den Aufklärungsversuchen der Amylolyse so schwer weiter gekommen ist.

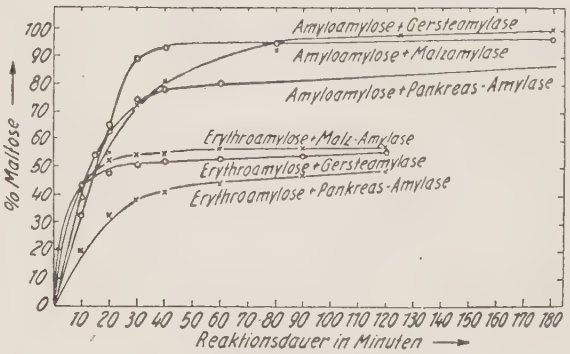


Abb. 5 Hydrolyse der Stärkesubstanzen mit verschiedenen Amylasen

Aber auch im Anfangsverlauf der diastatischen Hydrolyse verhalten sich die Amylo- und Erythrokörper verschieden. Die Amylosubstanzen werden von β-Amylase anfangs besonders langsam, von α-Amylasen besonders rasch hydrolysiert.

In Anbetracht dieser Tatsachen kamen wir zu dem Schluß, daß in den Molekülen der Erythrosubstanzen Besonderheiten bestehen, welche die freie Betätigung der O-haltigen Atomgruppen hindern und auch enzymatischen Eingriffen eine Grenze setzen.

Um diese Zeit sprachen auch andere Forscher wie Blom, Myrbäck, Freudenberg, Hannes, von Anomalien in der Stärkemolekel. Freudenberg stellte sich zum Beispiel die Hauptmasse der Stärkemolekel im Sinne von Haworth als eine Kette von α-1-4-glukosidisch gebundenen Glukoseresten vor, in welche jedoch einzelne Abweichungen eingestreut wären. Welcher Art diese Anomalien wären, war eine Frage für sich. Freudenberg und Staudinger neigten zu der Annahme von Molekülverzweigungen, Hess zu der Annahme einer verschiedenen Aggregation. Dieser letzteren hat namentlich auch Haworth eine große Bedeutung beigemessen.

Wenn tatsächlich unserer Hypothese zufolge die Verzweigung des Moleküls den Unterschied zwischen den Amylo- und Erythrosubstanzen bedingt, müßten bei der Methylierung und der nachfolgenden Hydrolyse der Methylprodukte ein verschiedener Gehalt an Endgruppen gefunden werden. Dies haben wir nun gemeinsam mit K. Hess tatsächlich gefunden. Von uns

hergestellte sorgfältig fraktionierte Amylosen liefern nach K. Hess und Kan Hoy Lung methyliert nur 0,25% Endgruppen, die Erythroamylosen aber ergaben 2,28% Tetramethylglukose.

Gleichzeitig und unabhängig von uns stellten nach einem anderen Methylierungsverfahren K. H. Meyer, M. Wertheim und P. Bernfeld für methylierte Maisamylosen 0,32%, für das methylierte Maisamylopektin 3,7%, und für nicht zerlegte Maisstärke 3,5% Tetramethylglukose fest.

Hierdurch war also ein chemisch konstitutiver Unterschied der Stärkefraktionen endgültig festgelegt.

Auch ist die quälende Unstimmigkeit in den Molekulargewichten, wie sie aus physikalischen und chemischen Methoden folgen, aufgeklärt.

Bei Bestehen von Zweigstellen müßte neben der Tri- und Tetramethylglukose auch ein Dimethylderivat beobachtet werden; ein solches haben K. Hess und Kan Hou Lung wirklich gefunden. Ihm kommt nach Freudenberg und H. Boppel die Konfiguration 2..3 zu. Durch geniale Kombination enzymatischer Reaktionen haben schließlich K. H. Meyer und K. Myrbäck nachgewiesen, daß an der Zweigstelle eine α-1-6-Bindung vorliegt.

Von den verschiedenen Formeln, welche für die verzweigte Stärkefraktion vorgeschlagen worden sind, hat sich die Buschformel von K. H. Meyer am meisten eingebürgert. Ich gebe sie in Abb. 6 wieder.

6. Konstitutive Unterschiede zwischen den Amylopektinen verschiedener Stärken

Unsere eben beschriebenen Studien haben wir an der Kartoffelstärke ausgeführt, K. H. Meyer hat mit Maisstärke gearbeitet.

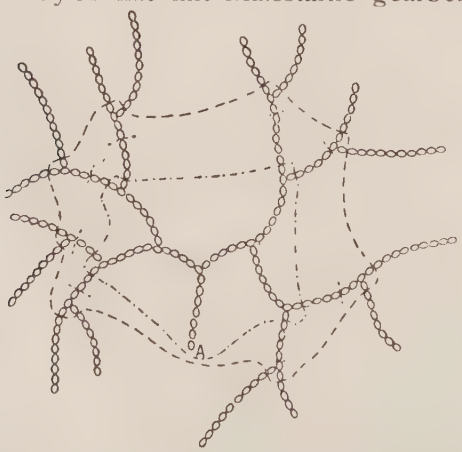


Abb. 6 Verzweigungsschema des Maisamylopektins
o = Glukosereste; ----- Spaltung, welche zum Grenzdextrin I führt; -.-.-.- Spaltung, welche zum Grenzdextrin III führt

Als wir die Experimente auf Maisstärke ausdehnten, zeigte sich, daß zwar die nichtverzweigten Fraktionen beider Stärken einander sehr ähnlich sind, daß aber die verzweigten strukturell verschieden sein müssen. Das Kartoffelamylopektin liefert nämlich, wie schon erwähnt, bei anhaltendem Druckkochen und Elektrodekantieren Fraktionen, welche einen ausgesprochenen Erythrocharakter haben, das Maisamylopektin aber Fraktionen mit teilweisem Amylocharakter. Konsequent mit den bisher bewährten Arbeitshypothesen folgerten wir, daß der Verzweigungsgrad des Kartoffelamylopektins stärker ist als der Verzweigungsgrad des Maisamylopektins. Übereinstimmend damit stehen die Endgruppenmessungen von K. H. Meyer. Da aber die Abbaugrenze der β-diastatischen Hydrolyse bei beiden Amylopektinen sehr nahe liegt, mußten wir annehmen, daß beide Amylopektine zwar einen ungefähr gleichen Substanzanteil in Form von Seitenketten besitzen, daß aber Seitenketten beim Kartoffelamylopektin zahlreicher und kürzer sind als beim Maisamylopektin.

Und hier setzte das Unheil des zweiten Weltkrieges meiner Arbeit ein jähes Ende.

Mit Bewunderung möchte ich an dieser Stelle auf die genialen Arbeiten von Haworth, Hess, Hirst, Irvine, Kerr, Meyer, Myrbäck, Peat, Rundle, Staudinger und anderen hinweisen, welche soviel zur Aufklärung der Konstitution der Stärke beigetragen haben und das bisher entwickelte Bild erweitert und verfeinert haben. Es fehlt mir die Zeit, um auf ihre interessanten Experimente und Gedanken einzugehen.

7. Synthese der Stärke

Die Krönung der Stärkeforschung bedeutet die Synthese der Stärke. Den Weg hierzu bahnten die Studien der Phosphatasen und Phosphorylasen an. Von grundlegender Bedeutung war die Feststellung von Hannes, daß die Phosphorolyse ein reversibler Prozeß ist, welcher von der Phosphorylase nach beiden Richtungen katalysiert wird. Aus den genialen Arbeiten von C. F. Cori und G. Cori über die tierische Phosphorylase und von C. S. Hannes über die pflanzlichen Phosphorylasen wissen wir, daß Glukose oder Fruktose durch das Adenosintriphosphat in Gegenwart der Hexokinase zu Glukose-6 Phosphat phosphoryliert werden. Dieses wird durch die Phosphoglukomutase in die Glukose-1-Phosphor-

säure umgewandelt, welche dann der Synthese zugänglich ist. Auf diesem Wege entsteht die unverzweigte Stärkeform. In jüngster Zeit ist aber von Haworth, Peat, Bourne und Mitarbeitern das sogenannte Q-Enzym entdeckt worden, welches aus der Glukose-1-Phosphorsäure das verzweigte Amylopektin aufbaut.

So hat die Phosphorsäure, welche vor Jahrzehnten als eine belanglose „Verunreinigung" der Stärke gegolten hat, die Bedeutung eines fundamentalen Vermittlers bei der Bildung und dem Wandel der Stärkesubstanz erlangt.

8. Ausblicke

Das so lange ungelöst gebliebene Rätsel der Stärke ist heute gelöst; hiermit ist jedoch das Arbeitsgebiet nicht erschöpft. Ich darf mir nicht anmaßen, auf die zahllosen Einzelprobleme hinzuweisen, welche noch der Lösung harren, ein paar Gedanken möchte ich aber herausgreifen. Vor allem ist die Klassifikation verzweigt — unverzweigt eine Annäherung, Details warten der Klärung.

Bei den zahllosen Möglichkeiten der buschartigen Verzweigung hat der Konstitutions-Forscher die dankbare Aufgabe, einzelne Stärkearten durch ihre Strukturformeln zu belegen. Einzelne diastatische Enzyme werden bei stark verschiedener Buschverzweigung ganz sicher verschieden reagieren. Die komplizierte und wechselnde Gestalt der Stärkemoleküle wird dem Physikochemiker eine Reihe interessanter Probleme zu lösen bieten. Dem Praktiker aber wird die richtige Auswertung und Variation des Assoziations- und Hydratationsvermögens der Stärkesubstanz, welche durch Anhängen regulierender Substituenten in weiten Grenzen beeinflußt werden kann, viel Erfolg bringen.

Das suchende Tasten der Vergangenheit geht jetzt in planmäßiges Experimentieren über.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Zum Wachstum kolloider Keime*)

Von R. Wintgen

(Eingegangen am 29. Oktober 1951)

Die Emulsionspolymerisation hat für den Kolloidchemiker unter den heutigen großtechnischen Verfahren besonderes Interesse. Mit der Aufklärung ihres Mechanismus beschäftigt sich eine große Zahl von Untersuchungen, bei denen bald mehr chemische, bald mehr physikalische Gesichtspunkte Fragestellung und Arbeitsmethode bestimmen.

Im Mittelpunkt der Emulsionspolymerisation steht die Herstellung eines Polymerhydrosols, eines Latex, aus dem Monomeren und einer Aktivator und Emulgator enthaltenden wäßrigen Lösung. Wovon Zahl und Größe der Polymerteilchen in derartigen Latices abhängen, war die Frage, die uns zunächst beschäftigte.

Die Emulsionspolymerisation wurde ausgeführt mit Styrol und Chloropren (Chlor-2-butadien-1,3), jedes von beiden mit den Emulgatoren Natriumoleat und Nekal, letzteres bei der Buna-Fabrikation verwandt, ein Produkt nicht immer gleicher Zusammensetzung, etwa Di-iso-butyl-naphthalin-sulfosaures-Natrium. Ammoniumpersulfat diente als Aktivator. Die Bestimmung der Teilchenzahl erfolgte im Immersions-Ultramikroskop durch besonders sorgfältige Auszählung in der üblichen Weise.

Das Ergebnis war überraschend einfach[1]): Die Zahl der in einem Latex vorhandenen Teilchen v ist proportional der in den Latex-Ansatz gegebenen Emulgatormenge e (nicht etwa abhängig von der Konzentration des Emulgators in der wäßrigen Phase des Ansatzes), unabhängig von der Menge des Monomeren und unabhängig von der Menge der wäßrigen Phase im Ansatz. Also gilt

$$v = k \cdot e \quad \text{oder} \quad k = v/e$$

Aus der gemessenen Teilchenzahl und dem analytisch bestimmten Gehalt des Latex an Polymerem ergibt sich der Teilchenradius; bei gleicher Emulgatormenge fällt dieser um so größer aus, je mehr Monomeres in den Ansatz gegeben wurde.

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

[1]) Wintgen, R. und G. Sinn, Kolloid-Z. **122**, 103 (1951); R. Wintgen und L. Jürgen-Lohmann, Kolloid-Z. **122**, 144, 148 (1951); Kolloid-Z. **123**, 11 (1951); s. a. Gustav Sinn, Inaug. Diss. (Köln 1939); Ludwig Jürgen-Lohmann, Inaug. Diss. (Köln 1942); E. Konrad und W. Becker: Über die Polymerisation des Butadiens in Emulsion zu synthetischem Kautschuk, Fiat-Review **1945**, 13.

Zum Beleg dafür beschränke ich mich hier wie auch im folgenden auf die Emulsionspolymerisation des Styrols mit dem Emulgator Natriumoleat als ein besonders eingehend von uns untersuchtes Beispiel. Die in Tab. 1 angegebenen Werte sind den oben zitierten Arbeiten entnommen und ergänzt durch neue, gemeinsam mit K. Neveling ausgeführte Messungen, über deren Einzelheiten demnächst berichtet werden soll. Es bedeuten e, s, w die Gramm Natriumoleat, Styrol und Wasser in 100 g Ansatz, c die Gramm Natriumoleat in 100 g der wäßrigen Phase des Ansatzes, ν die im Latex aus 100 g Ansatz gezählte Teilchenzahl, $k = \nu/e$ die pro Gramm Emulgator entstandene Teilchenzahl. Die von Jürgen-Lohmann ausgeführten Messungen sind mit L, die von Neveling mit N bezeichnet. Die angekreuzten Latices wurden nach einem neuen, zweistufigen Verfahren hergestellt, über das demnächst berichtet wird.

Für die Versuche der Tab. 1 gilt also: Von 1 Gramm Emulgator werden immer $\nu/e = k$, im Mittel $k = 21 \cdot 10^{16}$ Teilchen gebildet. Das führt zu dem Schluß: die Bildung der Latex-Teilchen in den Versuchen der Tab. 1 geht von den Teilchen des Emulgators, der Seife, aus; die Seifenteilchen, die Seifenmizellen, wirken bei der Emulsionspolymerisation als Keime. Es müssen ebensoviel Latexteilchen entstehen, als Seifenteilchen in der Seifenlösung vorhanden waren. Da in den Versuchen der Tab. 1 pro Gramm Natriumoleat $21 \cdot 10^{16}$ Latexteilchen entstanden sind, müssen in der Seifenlösung auch pro Gramm Natriumoleat $21 \cdot 10^{16}$ Seifenteilchen vorhanden gewesen sein.

Tabelle 1

Na-Oleat-Styrol-Latices. Emulgator-Menge und Teilchenzahl. $k = 20{,}9 \cdot 10^{16}$

Nr	e	s	w	$\nu \cdot 10^{-16}$	$k \cdot 10^{-16}$	c
L 56	0,473	24,3	75,0	9,7	20,5	0,625
L 55	0,591	24,3	74,8	11,8	20,0	0,781
L 48	0,709	24,4	74,7	14,5	20,4	0,937
L 54	0,709	24,3	74,7	14,6	20,9	0,937
N 12	0,743	24,7	74,4	15,4	20,9	0,974
N 18	0,748	24,8	74,3	15,9	21,2	0,995
N 326*	0,746	33,4	65,7	14,8	19,8	1,120
L 53	0,946	24,3	74,5	18,8	19,9	1,250
N 20	0,955	25,2	73,7	20,2	21,1	1,277
N 19	0,779	39,9	59,2	18,1	23,5	1,296
N 328*	0,732	48,2	51,0	17,2	23,5	1,412
N 349	0,892	37,3	61,7	19,9	22,3	1,422
N 334	0,901	36,9	62,0	23,5	26,1	1,428
L 52	1,017	34,9	63,9	22,0	21,6	1,562
N 11	1,026	35,4	63,3	26,0	25,7	1,589
N 327*	1,097	38,6	60,2	24,6	22,5	1,788
L 51	1,140	39,1	59,5	23,2	20,3	1,872
N 13	1,127	40,6	58,0	20,4	18,1	1,897
L 50	1,250	42,9	55,7	27,4	21,9	2,187
N 337*	1,245	50,1	48,4	24,4	19,6	2,492
L 49	1,346	46,2	52,3	28,2	20,9	2,500
N 17*	1,517	43,6	54,7	25,2	16,6	2,686
N 336*	1,637	59,6	38,5	33,9	20,7	4,053
N 335*	1,808	64,1	34,0	31,7	17,5	5,034

Dehnt man nun die Versuche auf kleinere und höhere Emulgatorkonzentrationen als in Tab. 1 aus, so ergeben sich bis zu 7 mal kleinere und nicht mehr konstante Werte für k (Einzelheiten darüber in einer späteren Mitteilung). Schon bei den Konzentrationen von $c = 0{,}313$ und $c = 7{,}309$, die sich an den ersten und letzten Versuch von Tabelle 1 anschließen, fällt k auf $11{,}4 \cdot 10^{16}$ und $14{,}4 \cdot 10^{16}$. Konstant ist also k nur in einem mittleren Gebiet von $c = 0{,}5$ bis $c = 5$. Daraus kann man schließen, daß Seifenlösungen in einem Gebiet niedriger Konzentration und auch in einem Gebiet hoher Konzentration einen Aufbau besitzen, der von ihrem Aufbau im Gebiet der dazwischen liegenden mittleren Konzentration wesentlich verschieden ist.

Das steht in gutem Einklang mit den Vorstellungen über die Konstitution von Seifenlösungen, wie sie sich, ausgehend von den Arbeiten von Mc Bain, im Laufe der Zeit entwickelt haben. Darin spielt die sogenannte kritische Konzentration c_k eine besondere Rolle, d. h. diejenige Konzentration einer Seifenlösung, bei der sich eine Reihe ihrer physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger sprunghaft ändert. Als Grund hierfür hat sich herausgestellt, daß unterhalb c_k die Seifenlösung vornehmlich iondispers, oberhalb c_k aber mizellardispers ist, was namentlich durch Messung des Wien-Effektes[2]) und der Hochfrequenzleitfähigkeit[3]) bestätigt wurde. Wir fanden für eine Natriumoleat-Lösung mit einem Gehalt an Ammoniumpersulfat, wie er bei unseren Emulsionspolymerisationen verwandt wurde, $c_k = 0{,}5$[4]), einen Wert also, der übereinstimmt mit der oben angegebenen unteren Grenze der Emulgatorkonzentration für konstantes k bei der Emulsionspolymerisation.

[2]) Malsch, J. und G. S. Hartley, Z. Phys. Chem. (A) **170**, 321 (1934).

[3]) Schmid, G. und E. Larsen, Z. Elektrochem. u. angew. phys. Chem. **44**, 651 (1938).

[4]) Wintgen, R. und L. Jürgen-Lohmann, Kolloid-Z. **122**, 148 (1951).

Danach wäre zu schließen, daß bei der Emulsionspolymerisation die Seifenmizellen als Keime für die Latexteilchen dienen.

Nun aber sinken oberhalb einer Natriumoleatkonzentration von 5% die k-Werte wieder ab. Auch das findet seine Erklärung, nämlich durch die an Seifenlösungen beobachteten Röntgeninterferenzen. Diese treten nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, unmittelbar oberhalb $c_k = 0{,}5$ auf — dafür ist die Größe der Mizellen, die Zahl ihrer Netzebenen offenbar zu klein —, sondern erst oberhalb einer weit größeren Konzentration von 4 bis 5% Natriumoleat, der „röntgenographischen Mizellenbildungskonzentration“[5]) c_R. Oberhalb c_R bilden sich also sogenannte Großmizellen[6]). Es ist klar, daß damit oberhalb c_R der Wert für k, die Zahl der pro Gramm Seife gebildeten Latexteilchen, wieder abfallen muß.

Konstant sein kann k nur im Konzentrationsbereich von c_k bis c_R. In diesem Bereich müßten in einer Natriumoleatlösung pro Gramm Seife $21 \cdot 10^{16}$ Mizellen vorhanden sein.

Eine Bestätigung dieses Wertes und damit der Keimwirkung des Emulgators bei der Emulsionspolymerisation ließ sich auf einem von der Emulsionspolymerisation unabhängigen Wege erbringen. Zwar sind die Kleinmizellen einer Natriumoleatlösung wegen ihrer Kleinheit und Solubilisation nicht direkt ultramikroskopisch auszählbar; man kann sie aber dadurch ultramikroskopisch sichtbar und auszählbar machen, daß man sie, anstatt sie wie bei der Emulsionspolymerisation als Keime für die Abscheidung von Polystyrol zu verwenden, als Keime für die Abscheidung eines anderen bei einer Reaktion entstehenden unlöslichen Stoffes benutzt.

Für den Kolloidchemiker lag es nahe, dabei an Zsigmondys klassische Keimmethode zur Herstellung von Goldsolen abgestufter Teilchengröße zu denken. Gibt man zu einer Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure nach Zusatz eines kleinen Überschusses von Kaliumcarbonat als Reduktionsmittel eine ätherische Lösung von gelbem Phosphor, so erhält man ein hochrotes, äußerst feinteiliges, amikroskopisches stabiles Goldsol. Benutzt man als Reduktionsmittel Hydroxylaminchlorhydrat, so entsteht ein grobteiliger Niederschlag. Fügt man aber vor Zugabe des Hydroxylamins etwas von dem mit Phosphor bereiteten Goldsol zum Ansatz, so erhält man typische Sole, indem nach Zugabe des Hydroxylamins die Teilchen des zugegebenen Phosphor-Gold-Sols, des Keimsols, heranwachsen, aber keine neuen Teilchen entstehen. Die Geschwindigkeit des Kleinwachstums überwiegt bei weitem die Geschwindigkeit des Keimbildungsvermögens. Die Teilchenzahl in dem Hydroxylamin-Gold-Sol ist also gleich der Teilchenzahl in der Menge des zugesetzten Keimsols. Bei Zusatz von viel Keimsol enthält das Hydroxylamin-Gold-Sol viele, aber kleine Teilchen, bei Zusatz von wenig Keimsol weniger, aber große Teilchen.

Es schien nicht ganz aussichtslos, zu versuchen, wie die amikroskopischen Goldteilchen eines Phosphor-Gold-Sols so auch die amikroskopischen Seifenmizellen eines Seifensols zu „vergolden“ und ultramikroskopisch sichtbar und auszählbar zu machen, zumal das bereits G. Börjeson[7]) mit Teilchen von Arsentrisulfid- und Antimontrisulfid-Solen gelungen war.

Zunächst schien es aber wünschenswert, den Gültigkeitsbereich der Keimmethode an den Zsigmondyschen Goldsolen festzustellen. Es ließ sich, worüber in einer späteren, gemeinsam mit H. Duyster ausgeführten Untersuchung berichtet werden soll, zeigen, daß sich — unter Anwendung besonderer Sorgfalt — die Gültigkeit der Keimmethode zur Herstellung von Goldsolen auf das 8000-fache des bisherigen Bereiches erweitern läßt.

Bei dem Versuch, die Kleinmizellen von Natriumoleatlösungen zu vergolden (auch hierüber wird ausführlich demnächst in einer gemeinsam mit K. Neveling ausgeführten Untersuchung in dieser Zeitschrift berichtet), zeigten Vorversuche, daß wegen der großen Zahl der Kleinmizellen oberhalb c_k eine relativ große Goldmenge nötig ist, um sie zu auszählbaren Submikronen heranwachsen zu lassen. Die dann entstehenden Sole haben aber ein derartig hohen Elektrolytgehalt, daß sie schnell koagulieren. Deshalb wurde die Vergoldung, ähnlich wie früher die Herstellung der Latices mit hohem Emulgatorgehalt, wieder in zwei Stufen ausgeführt. Zunächst wird auf die Mizellen der Seifenlösung nur wenig Gold niedergeschlagen und dann eine kleine Menge des so gewonnenen amikroskopischen Seifen-Gold-Grundsols I als Keimsol für einen zweiten Ansatz benutzt, der zu einem auszählbaren Seifen-

[5]) Heß, K., W. Philippoff und H. Kiessig, Kolloid-Z. 88, 40 (1939).

[6]) Stauff, J., Kolloid-Z. 89, 224 (1939).

[7]) Kolloid-Z. 27, 18 (1920).

Gold-Endsol II führt. Unter der Voraussetzung, daß dabei keine spontane Bildung neuer Keime eintritt, muß die ausgezählte Teilchenzahl im Endsol II gleich der Teilchenzahl in der angewandten Menge Keimsol I sein, woraus sich die Teilchenzahl in z. B. 100 ccm Sol I berechnen läßt. Im Mittel ergaben sich so pro Gramm Seife $26 \cdot 10^{16}$ Seifenmizellen gegenüber $21 \cdot 10^{16}$ Polystyrol-Teilchen bei der Emulsionspolymerisation.

Darüber, wie weit sich die Bestimmung der Zahl der Kleinmizellen durch Vergolden auf andere Seifen ausdehnen und verallgemeinern läßt, kann Endgültiges noch nicht gesagt werden.

Jedenfalls ergeben sich aber auch bei der Emulsionspolymerisation des Chloroprens mit Natriumoleat und bei der Emulsionspolymerisation des Styrols und Chloroprens mit Nekal konstante k-Werte. Auch hier also kann man auf die Keimwirkung der Kleinmizellen des Emulgators schließen.

Diskussionsbemerkungen:

Hüttig (Graz). Die von Herrn Wintgen untersuchten Systeme lassen vermuten, daß hier eine unkomplizierte Kinetik der Polymerisation vorliegen könnte, wo möglicherweise die ungestörten Smoluchowskischen Gesetze gelten. Liegen in dieser Richtung Beobachtungsreihen vor?

Deuel (Zürich). Es wäre nett, wenn man auch in Wasser gelöste Makromoleküle vergolden könnte. Das wäre eine neue Molekulargewichtsbestimmung. Ist dies möglich?

Stauff (Frankfurt/M.). Es besteht eine Diskrepanz zwischen der von Debye festgestellten Teilchengröße n in Paraffinkettensalzlösungen von etwa 10^2 Molekülen pro Teilchen und der vom Vortragenden festgestellten Größe von 10^4 Molekülen pro Teilchen.

H. Erbring (Köln). Wie aus den Ausführungen des Vortragenden hervorgeht, scheint das ζ-Potential auf Zahl und Größe der Teilchen keinen bestimmenden Einfluß auszuüben. Dies ist wichtig, wenn man daran denkt, daß das Potential durch Dissoziation und Hydrolyse der Seife doch zweifellos Änderungen unterliegt.

Ekwall (Abo, Finnland). Es ist außerordentlich interessant, daß der Übergang von dem Kleinmizellengebiet zu dem Großmizellengebiet bei den Untersuchungen Prof. Wintgens über die Emulsionspolymerisation so deutlich hervortritt und daß ihre Lage mit der Lage der röntgenographischen Mizellenkonzentration oder der zweiten kritischen Konzentration übereinstimmt. Die Existenz dieser zweiten kritischen Konzentration ist ja durch die Arbeiten amerikanischer Forscher in Frage gestellt worden. Durch Untersuchungen der Solubilitation verschiedener wasserunlöslicher Stoffe tritt aber die zweite kritische Konzentration (C_{kr}) sehr deutlich hervor, wie wir durch Untersuchungen im Physikalisch-chemischen Institut an der Akademie Abo feststellen konnten. Die Löslichkeit des p-Xylols in Mol Xylol pro Mol Seife, die beinahe durch das ganze Kleinmizellengebiet konstant bleibt, steigt von einer bestimmten Konzentration an, was also zeigt, daß die Eigenschaften der mizellaren Substanz hier verändert sind. In den Oleatlösungen geschieht dies bei m. Hier liegt die zweite kritische Konzentration.

Nach unseren Erfahrungen liegt die kritische Konzentration der Mizellenbildung (erste c_{kr}) etwa eine Zehnerpotenz niedriger, als Herr Wintgen gefunden hat. Die Anwesenheit von Elektrolyten müßte doch die c_{kr} hinunterbringen. Doch hat man ja immer oberhalb der c_{kr} ein Übergangsgebiet, innerhalb welchem die Assoziation schnell fortschreitet. Möglicherweise liegt die bei der Emulsionspolymerisation festgelegte Grenze 0,5% bei der die Keimzahl konstant wird, an der oberen Grenze dieses Übergangsgebietes. Wir haben gefunden, daß die Solubilitation von p-Xylol an etwa 0,003 m NaOleat anfängt und von etwa 0,007 m an die solubilizierte Xylolmenge Mole Xylol pro Mol Oleat konstant wird.

A. Wapler (Wiesbaden-Biebrich). Zu Beginn des Vortrages wurde als entscheidende Frage bezeichnet, ob die Polymerisation in der wässerigen Phase oder in den monomeren Tröpfchen stattfindet. Der Vortrag behandelte aber nur die Teilchenzahl und ihre Proportionalität mit der Keimzahl der Seifenlösung. Stillschweigend wird geschlossen, daß dann die Polymerisation außerhalb der Tröpfchen in dem Keim stattfindet, während aber der Polymerisationsbeschleuniger in den Tröpfchen enthalten ist. Es müßten sich also um die Keime (oder in Anlehnung an sie) erst neue Tröpfchen bilden, um dort zu polymerisieren. Dieses Bild ist aber durchaus nicht das einzige, um die gefundene Abhängigkeit (Keimzahl = Teilchenzahl) zu erklären; das Bild erscheint nicht als bewiesen, sondern als sehr kompliziert.

Der Schluß, daß die Polymerisation nicht in den Monomertröpfchen erfolgt, sondern außerhalb, wurde als Hauptpunkt ausführlich besprochen. Der Polymerisationsbeschleuniger befindet sich nicht in den Tröpfchen, in diesen ist er ja unlöslich, sondern in der wäßrigen Phase.

Unsere Messungen bezüglich der kritischen Konzentration stimmen mit den Messungen von Ekwall überein, wir konnten auch bestätigen, daß eine Zugabe von Elektrolyt die kritische Konzentration erniedrigt, wenn der Elektrolyt kein NH_4-Salz ist. Im Falle des hier verwandten $(NH_4)_2S_2O_8$ aber tritt eine Erhöhung ein, was vielleicht an der Schwerlöslichkeit des NH_4-Oleats liegt. Die Möglichkeit wie die Kleinmizellen, so auch Makromoleküle zu vergolden, halte ich zwar nicht für wahrscheinlich aber auch nicht für ausgeschlossen. Die auch uns bewußte Diskrepanz in der Molekelzahl der Kleinmizellen, scheint uns vorläufig nur so gedeutet werden zu können, daß oberhalb der kritischen Konzentration nicht die ganze vorhandene Seife in Form von Kleinmizellen vorliegt.

Bestimmungen des ζ-Potentials sind ausgeführt worden, über die noch berichtet werden soll. Übersichtliche Beziehungen zur Zahl und Größe der Teilchen aber haben sich nicht ergeben.

Die Möglichkeit der Anwendbarkeit der von Smoluchowski'schen Gesetze wurde von uns nicht in Betracht gezogen.

Aus dem „National Institute for Research in Dairying", Reading Universität, England

Physikalische Eigenschaften der Materie in ihrem kolloiden Zustand*)**)

Von G. W. Scott Blair

(Eingegangen am 25. Oktober 1951)

Neuere Fortschritte in der Rheologie und besonders die interessanten Diskussionen über die Anwendung von Potenzgesetzen mit Hinblick auf die zwischen der Scherspannung, τ, (stress), der relativen Deformation, σ, (strain), ihrer Differentialquotienten nach der Zeit, $\dot{\tau}$, und, $\dot{\sigma}$, und der Zeit, t, lassen es notwendig erscheinen, die Grundlagen der Definierung der Dimensionen rheologischer Eigenschaften kolloider und besonders lyophiler Systeme zu beleuchten [vgl. bes. W. Scheele und Th. Timm[1])]. Obwohl nun die vorliegende Abhandlung sich hauptsächlich mit rheologischen Eigenschaften beschäftigt, sei darauf hingewiesen, daß auch andere physikalische Eigenschaften, wie der elektrische Widerstand und die Leitfähigkeit, in entsprechender Weise behandelt werden könnten.

Ich habe an anderer Stelle[2]) die Grundlagen der Interpretierung physikalischer Eigenschaften ausführlich behandelt. Das Wesentliche möge kurz ins Gedächtnis zurückgerufen werden.

1. Neuere Betrachtungsweisen in der Physik sehen physikalische Eigenschaften als ein Mittel an, um die Resultate spezieller Messungen auszudrücken. Es hat sich gezeigt, daß oft eine unveränderliche Beziehung zwischen abhängigen und unabhängigen Veränderlichen besteht, wenn in einem Material meßbare Veränderungen hervorgerufen werden, wenn also z. B. ein Stück einer plastischen Masse gedehnt wird. Eine solche Beziehung gilt dann in einem beschränkten Bereich der Bedingungen und für bestimmte Stoffe, und die Beziehung eine physikalische „Eigenschaft" wird dann ausgedrückt durch das Produkt meistens ganzzahliger Potenzen der Masse, der Länge und der Zeit, das einen annehmbaren Grad von Unveränderlichkeit besitzt. So wurde im Falle der Flüssigkeiten gefunden, daß der Quotient $\tau/\dot{\sigma}$ bei konstanter Temperatur in einem gewissen Bereich von τ und $\dot{\sigma}$ praktisch konstant ist. Er wird daher als physikalische Eigenschaft definiert, nämlich als die Viskosität (η). Bei gewissen anderen Stoffen ist der Quotient τ/σ praktisch unveränderlich; durch ihn wird der Elastizitätsmodul definiert. Solche Eigenschaften haben nun den Vorteil, daß ihre Größe im allgemeinen mit Hilfe verschiedener Experimente mit ziemlicher Sicherheit ermittelt werden kann, obwohl es, wie Garner und Nissan[3]) gezeigt haben, Stoffe gibt, die in einem Kugelfallviskosimeter Newtonsches Fließen zeigen, während sie bei Untersuchung mit einem Kapillarviskosimeter keine konstante Viskosität zeigen. Darüber hinaus ist es wahrscheinlich, daß sich keine Flüssigkeit unter extremen Bedingungen des Schergefälles wie ein Newtonscher Körper verhält (vgl. Grunberg und Nissan[4]), und Zener und Hollomon[5]) bringen zum Ausdruck, daß „kein Metall ein Gebiet idealen elastischen Verhaltens zeigt").

Derartige Einschränkungen der „Unveränderlichkeit" physikalischer Eigenschaften und speziell die recht häufig mangelnde Reproduzierbarkeit bei Anwendung verschiedener Meßmethoden hat einige Physiker dazu geführt, den Begriff „physikalische Eigenschaft" abzulehnen, es sei denn, daß man ihn auf empirische Versuchsergebnisse beschränkt (vgl. z. B. Dingle[6]).

2. Stoffe in kolloidem Zustand geben selten unveränderliche Werte rheologischer Materialkonstanten, wie z. B. der Viskosität sowie des Schermoduls und deren Quotient, der Relaxationszeit.

Ich habe an anderer Stelle einige Gründe hierfür behandelt[7]),[8]) und glaube, daß die vielleicht augenfälligste Anomalie, nämlich die Veränderlichkeit des Zeitexponenten, recht einfach interpretiert werden kann.

Kurz wiederholt ist der Sachverhalt folgender:

Man stellt die Gleichheit von Längen durch direkten Vergleich fest (Aneinanderlegen von Strecken). Zeiten können so nicht definiert werden. Tatsächlich ermittelt man eine Gleichheit von Zeiten mit Hilfe des Newtonschen Bewegungsgesetzes. Wenn nämlich ein Körper, unbeeinflußt von anderen, während zweier Zeitspannen gleiche

*) Als Vortrag angemeldet für die Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

**) Ins Deutsche übertragen von W. Scheele und E. Humburg.

[1]) Scheele W. und Th. Timm, Kolloid-Z. **116**, 129 (1950); **120**, 103 (1951); **121**, 140, 144 (1951).

[2]) Scott Blair, G. W., Measurements of Mind and Matter, (London 1950); Brit. J. Philos. Sci. **1**, 230 (1950).

[3]) Garner, F. H. und A. H. Nissan, Nature **170**, 329 (1947).

[4]) Grunberg, L. und A. H. Nissan, Nature **156**, 241 (1945).

[5]) Zener, C. und J. H. Hollomon, J. Appl. Phys. **17**, 69 (1946).

[6]) Dingle, H., Phil. Mag. **40**, 94 (1949).

[7]) Scott Blair, G. W., B. C. Veinoglou und J. E. Caffyn, Proc. Roy. Soc. **189 A**, 69 (1947).

[8]) Scott Blair G. W., und J. E. Caffyn, Phil. Mag. **40**, 80 (1949).

Strecken zurücklegt, so sind diese Zeiten einander gleich.

Diese Newtonsche Definition der Gleichheit von Zeitmaßen ist äußerst befriedigend, wenn man von den Fällen absieht, die die allgemeine Relativitätstheorie berühren; und diese können wir hier außer Acht lassen. Fälschlicherweise bin ich beschuldigt worden, ich hätte vorgeschlagen, beim Betrachten der Rheologie kolloider Systeme diese Definition unbeachtet zu lassen; nichts liegt mir ferner.

Aber es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß der Gebrauch der Newtonschen Definition einer Zeitgleichheit willkürlich ist. Viele Autoren haben betont, daß nicht nur lebende Organismen, sondern sogar komplexe, nichtlebende kolloide Systeme eine eigene „natürliche" Zeitskala haben. Das beruht auf der Kompliziertheit der Grundeinheiten ihrer Struktur, die sich in ihrer komplexen Anhäufung nicht wie einfache, selbständige Newtonsche Körper verhalten. Das bedeutet natürlich nicht, daß die Newtonschen Gesetze sich nicht auf kolloide Systeme anwenden lassen, wie es auch nicht ausschließt, daß die Newtonsche oder auch eine andere Zeitskala zur Beschreibung ihres Verhaltens benutzt werden kann.

Aber es wird nun klar, warum so einfache physikalische Eigenschaften wie die Viskosität bei kolloiden Systemen selten konstant sind. Die Viskosität mit der Dimension $ML^{-1}T^{-1}$ wird durch $\tau/\dot{\sigma}$ definiert, aber $d\sigma/dT$ selber hängt von der benutzten Zeitskala ab, weswegen man an Stelle von $d\sigma/dT$ $\dot{\sigma}$ setzt, wobei T die „Newtonsche Zeit" ist. Würde man eine andere Zeitskala wählen, so wäre der Exponent der Zeit in dem Ausdruck für die Dimension der Viskosität nicht mehr gleich —1.

Andrerseits würde eine Eigenschaft mit der Dimension $ML^{-1}\Theta^{-1}$ zweifellos als unveränderlich befunden werden, wenn eine Zeitskala Θ gebraucht würde, die das Verhalten eines komplexen Systems in der einfachst möglichen Weise zu beschreiben gestattet. Aber wir ziehen es mit Recht vor, die „Newtonsche Zeitskala" beizubehalten, dann aber ist der Exponent von T in einer Kombination mit Maßen und Längen nicht mehr gleich —1, sondern hat einen anderen, nicht ganzzahligen Wert, im allgemeinen $< -1, > -2$; d. h. das Material hat ein Verhalten, das zwischen dem einer Newtonschen Flüssigkeit (Dimension $ML^{-1}T^{-1}$) und dem eines Hookeschen Körpers (Dimension $ML^{-1}T^{-2}$) liegt.

Das ist nun genau das, was man praktisch bei vielen kolloiden Systemen findet, und, soweit es sich um die Zeit handelt, bilden die soeben gemachten Ausführungen die theoretische Grundlage für die bisher rein empirische Nuttingsche Gleichung:

$$\psi = \tau^{\beta} \cdot \sigma^{-1} \cdot t^{k} . \qquad (1)$$

Die Erklärung des Exponenten von τ ist nicht so einfach. Fälle, in denen $\beta \neq 1$ ist, kommen seltener vor als solche, bei denen $k \neq 1$ ist. Scott Blair und Caffyn (loc. cit.) haben eine annähernde Erklärung für den Fall nicht-linearer Abhängigkeit zwischen Scherspannung und Dehnung gegeben. Folgender Gedankengang möge den Sachverhalt deutlich machen:

Beim Prüfen vieler komplexer kolloider Systeme gibt es eine Art „Ungewißheits-Prinzip". Wenn man Deformationen (strain) an ihnen messen will, muß man Scherspannungen (stress) einwirken lassen; aber die Erzeugung einer Deformation hat Veränderungen der Beschaffenheit des Materials zur Folge, so daß seine Newtonschen „Eigenschaften" während der Versuchsdauer nicht konstant bleiben.

Tatsächlich gibt es hier keine „Quantum-Beschränkung" im Sinne der Atomphysik; denn, obwohl man u. U. bei Anwendung nur sehr kleiner Spannungen unveränderliche Elastizitätsmoduli erhalten mag, lassen solche Eigenschaften nur wenig oder gar keine Schlüsse über das Verhalten des Materials unter Bedingungen praktischer Verarbeitungsmethoden zu. Jegliche quantitative Messung des Verhaltens gegenüber Spannungen, die groß genug sind, um das zu erzeugen, was in Praxis interessiert, muß dann den Prozeß der „Veränderlichkeit" der in Frage stehenden Größen beschreiben, und das ist nicht mehr mit Hilfe einer einzigen Größe möglich.

3. Es ist bekannt, daß man beim Beschreiben des Verhaltens eines Materials mit Hilfe einer Beziehung von der Art der Gleichung (1) ganz andere Grundgedanken benützt als diejenigen, die der Definition von Eigenschaften wie der Viskosität oder des Schermoduls zu Grunde liegen. Es ist natürlich immer möglich, ein komplexes rheologisches Verhalten mit Hilfe Newtonscher Modelle (Kolben, Schlitten), Hookescher Federn usw. zu beschreiben, die in Serie bzw. parallel geschaltet sind,

vorausgesetzt, daß man genügend derartige Elemente benutzt. Wie wohl bekannt ist, werden komplexe Relaxationsphänomene oft mit Hilfe eines kontinuierlichen Spektrums Maxwellscher Relaxationszeiten dargestellt. Einige Autoren machen von nicht-Newtonschen Kolben und nicht-Hookeschen Federn Gebrauch.

Derartige Methoden mögen in gewissen Fällen von Nutzen sein, aber man ist doch geneigt, nach Methoden zu suchen, die zur Beschreibung einzelner Materialien weniger Parameter benötigen. Wilhelm von Occam sagt so: „Entia non sunt multiplicanda praeter necessitatem". Einige Autoren scheinen jegliche Behandlung, die nicht auf Newtonschen oder molekularen Modellen beruht, als „empirisch" abzulehnen. Bridgman[9]) hat gesagt: „I believe that many will discover in themselves a longing for mechanical explanation which has all the tenacity of original sin".

Kritiker der Nuttingschen Gleichung haben darauf hingewiesen, daß die Dimension von ψ nicht nur gebrochene Exponenten von Masse und Zeit enthält, sondern daß der Wert dieser Exponenten von β und k abhängt.

Scott Blair und Veinoglou[10]) haben gezeigt, daß für eine große Anzahl plastischer Stoffe die Nuttingsche Gleichung in folgender Form gilt:

$$\psi = \tau \cdot \sigma^{-1} \cdot t^{0,2}. \qquad (2)$$

Diese herausgegriffene Gruppe von Materialien hat eine unveränderliche physikalische Eigenschaft mit der Dimension $ML^{-1}T^{-1,8}$; aber bei anderen Stoffen, deren Verhalten Gleichung (1), jedoch nicht Gleichung (2) entspricht, sind andere „Eigenschaften" unveränderlich, d. h. sie könnten höchst einfach durch andere „Zeitskalen" beschrieben werden.

Es ergibt sich daher, daß ψ, β und k im klassischen Sinne keine unabhängigen physikalischen Eigenschaften repräsentieren und daß, wenn man den Zahlenwert von ψ eines gegebenen Materials allein angibt, man nichts über die Eigenschaften des Materials erfährt. ψ, β und k stellen im psychologischen Sinn eine Art von „Gestalt" dar: Erst die Aufführung der Werte aller drei Größen (ψ, β, k) gibt eine adäquate Darstellung des Verhaltens eines Materials; denn die „Gestalt" kann nicht geteilt werden.

Wie Scott Blair, Veinoglou und Caffyn (loc. cit.) gezeigt haben, ist (1) ein Sonderfall einer allgemeineren Gleichung

$$\sigma = \left[At^k + Bt^{k-1} + Ct^{k-2} + \ldots\right] \cdot \left[A' t^\beta + B' t^{\beta-1} + C' t^{\beta\ 2} + \ldots\right] \qquad (3)$$

die von folgender Differentialgleichung abgeleitet werden kann:

$$\frac{1}{\chi} \Big/ \frac{d^{\mu+\omega}\sigma}{dt^\mu \cdot d\tau^\omega} \qquad (4)$$

(F ist das Zeichen für fraktionelle Differentiation) (vgl. auch Scott Blair und Caffyn[11]).

Scott Blair und Caffyn haben gefunden, daß Gleichung (3) für sehr viele Stoffe unter wechselnden Versuchsbedingungen mit beträchtlicher Genauigkeit gilt. Selbst in äußerst komplexen Fällen, die untersucht wurden, waren niemals mehr als zwei Glieder in jeder der Reihen erforderlich, und in vielen Fällen war auch das zweite Glied klein; und so kann denn das Verhalten von Stoffen mittels sehr weniger Parameter beschrieben werden, mit weit weniger Parametern, als es bei Anwendung klassischer Methoden möglich wäre. Obwohl kein Verfechter der hier vorgeschlagenen Behandlung, hat Andrade[12]) richtig gesagt: „The scientist wants to find the smallest number of simple laws which, if accepted, will allow the observed facts to be worked out quantitatively, that is, in numbers".

Es ist darauf hingewiesen worden, daß — da B/A in Gleichung (3) die Dimension einer Zeit und B'/A' die einer Spannung hat — diese Zeiten und Spannungen als charakteristisch für die betrachteten Stoffe angesehen werden können. Alle anderen Zeiten und Spannungen wären dann Bruchteile von ihnen, so daß auf diese Weise eine dimensionslose Gleichung hervorgeht. Tatsächlich aber sind die 2. Glieder der Gleichung (3) selbst bei höchst komplexen Stoffen so verhältnismäßig klein, daß ein solches Vorgehen kaum in Frage kommt.

Es wurde manchmal fälschlicherweise betont, daß Gleichungen wie (1) und (3) bezüglich ihrer Dimension nicht korrekt oder sogar, daß sie in dieser Hinsicht inhomogen sind. Der letztere Einwand ist zweifellos irrig; der erste würde nur dann zutreffen, wenn die „Gestaltnatur" solcher „Eigenschaften" wie ψ und χ unberücksichtigt bliebe.

[9]) Bridgman, P. W., „The Logic of Modern Physics" (New York 1928).

[10]) Scott Blair, G. W. und B. C. Veinoglou, J. Sci. Instrum. **21**, 149 (1944).

[11]) Scott Blair G. W. und J. E. Caffyn, Nature **162**, 368 (1948).

[12]) Andrade, E. N. da C., "Isaac Newton" (London 1950).

Um Mißverständnisse zu vermeiden, ist vorgeschlagen worden, in solchem Falle nicht von „Eigenschaften", sondern von „Quasi-Eigenschaften" zu sprechen.

Bislang wurde das oben entwickelte Prinzip — nämlich das "Principle of Intermediacy" (Zwischenheitsprinzip) — hauptsächlich auf die Rheologie beschränkt. Neuerdings aber hat es den Anschein, als ob ähnliche Betrachtungen auch auf den Parachor Anwendung finden können (vgl. Telang[13]) und Scott Blair[14])).

Es muß mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß, während ψ in (1) eine „Quantität" ausdrückt, β und k das Ausmaß anzeigen, in wie weit ein gegebener Stoff von dem einfachen Verhalten der Flüssigkeiten bzw. fester Körper abweicht; und man kann daher sagen, daß sie „Qualitäten" sind. Das ist in mancher Hinsicht tatsächlich der Fall. Aber man muß bedenken, daß ursprünglich alle Unterschiede in dem Verhalten von Stoffen lediglich qualitativ betrachtet wurden. Dingle[15]) sagt so: „We must recognise that the ultimate data of experience with which physics deals are not the complex associations of sense-data and rational conceptions which we call 'material bodies', but the bare sense-data themselves, and that the so-called 'qualities' of material bodies are concepts which we form for the purpose of expressing the regularities which we find among these sense-data".

Der Zweck der Wissenschaft ist, diese qualitativen Unterschiede quantitativ auszudrücken. Wenn eine ins Auge gefaßte „Qualität" bei einer sehr großen Zahl von Stoffen unter äußerst verschiedenen Bedingungen allgemein angetroffen wird, und wenn sie dann durch eine einzige Größe beschrieben werden kann, haben wir eine einfache physikalische Eigenschaft. Ist das nicht der Fall, so wird der nächste Schritt darin zu bestehen haben, zu versuchen, die Stoffe mit mehr als nur einer Größe zu beschreiben. Dabei wird die eine einen „Intensitätsfaktor" vorstellen entsprechend der Größe einer klassischen physikalischen Eigenschaft, die anderen werden Zahlenwerte sein, die die qualitative Bedeutung der ersteren quantitativ fassen. Wenn, wie gewöhnlich, drei Grunddimensionen, üblicherweise Masse, Länge und Zeit) gebraucht werden, hat man zwei derartige Exponenten; aber es ist natürlich kein Grund vorhanden, nicht eine andere Anzahl dimensionaler Einheiten zu benutzen (vgl. Bridgman[16]) und später Moon und Spencer[17]).

Ich hoffe, daß die voranstehenden Darlegungen dazu beitragen, einige theoretische Grundlagen für die Anwendung der bislang immer als rein empirisch betrachteten Potenzgesetze in der Rheologie zu geben. Tatsächlich führt die gesamte Grundlage der Theorie der Dimensionen in natürlicher Weise zum Potenzgesetz. Aber die praktische Anwendung derartiger Methoden hat die Ausführung definierter physikalischer Messungen, wie die von $\dot{\sigma}$ bei konstanter Spannung bzw. von $\dot{\tau}$ unter konstanter Verformung zur Voraussetzung. In vielen Fällen — speziell in der Industrie — werden freilich weniger gut definierte experimentelle Methoden angewendet. Komplexe kolloide Materialien wie z. B. Mehlteig, Käse, Papier und plastische Massen werden häufig durch Serien empirischer Teste beschrieben, von denen ein jeder einen zahlenmäßigen Ausdruck ergibt, der nur dann reproduzierbar und bedeutungsvoll ist, wenn der Test unter Standardbedingungen vorgenommen wurde.

Auf diese Weise wird jede Probe durch so viele Größen gekennzeichnet, wie es Teste gibt, sagen wir durch n Größen; aber wenn die Teste untereinander in Beziehung stehen, sollte man erwarten, daß das sich so ergebende Gesamtresultat in der Mehrzahl der Fälle sich durch einige wenige Größen, d. h. Faktoren (factors), $f < n$, ausdrücken läßt, vorausgesetzt natürlich, daß man die für jeden einzelnen Test spezifische „variance" (Quadrat der mittleren Abweichung) außer Acht lassen kann. Diese Faktoren sind zwar nicht unbedingt, aber im allgemeinen ohne Beziehung zueinander [vgl. z. B. Thurstone[18])].

Das ist das Prinzip der „Factor Analysis". Der Verfasser und seine Mitarbeiter haben diese Art der Analyse auf die an Käse und plastischen Massen erhaltenen Daten ange-

[13]) Telang, M. S., J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1883, 1898 (1949).

[14]) Scott Blair, G. W., J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2950 (1949).

[15]) Dingle, H., "The Special Theory of Relativity", (London 1940) 90.

[16]) Bridgman, P. W., „Dimensional Analysis" (1922).

[17]) Moon, P. und D. E. Spencer, Amer. J. Phys. **17**, 171 (1949); J. Franklin Inst. **248**, 495 (1949).

[18]) Thurstone, L. L., „Multiple Factorial Analysis" (Chicago 1945).

wendet[19]),[20]),[21]),[22]). Tatsächlich ist es einfacher, derartige Faktoren für die Tests zu ermitteln („R-analysis") als für die jeweils untersuchten Proben. Man berechnet daher den Umrechnungskoeffizienten eines jeden Testes in einen anderen und erhält so eine quadratische „correlation matrix" (R). R ist dann „reduziert", indem man erst die für den einzelnen Test spezifische „variance" eliminiert. Dann wird das reduzierte R (R_r) als das Produkt einer nicht-quadratischen „factor matrix" (F_r) und seiner eigenen Transponierten ausgedrückt: $R_r = F_r \cdot F_r'$.

Die Abweichung der nicht-quadratischen Matrix vom Quadrat ist dann ein Maß für die Einsparung in der Zahl der Dimensionen, die durch die Analyse erreicht worden ist. Ich[23]) habe die vorhandenen Beziehungen zwischen den derart erhaltenen Faktoren (factors) und den „Quasieigenschaften" früherer Darstellungen rheologischer Ergebnisse diskutiert.

Das „Zwischenheits-Prinzip" (Principle of Intermediacy) löst die Schwierigkeiten der Dimensionsfrage durch Einschluß von Zahlenwerten in die „Quasieigenschaft", die die Dimensionsstruktur definieren. Die Analyse der Faktoren aber drückt alle Resultate als Proportionen der mittleren Abweichungen aus, und in der R-Analyse bilden die dimensionslosen Umrechnungskoeffizienten die Grundlage.

Dreidimensionale Modelle sind hergestellt worden (vgl. Scott Blair u. Veinoglou loc. cit.), in denen — unter Anwendung von Gleichung (1) — ψ oder eine Funktion von ψ gegen die dimensionslosen Exponenten β und k dargestellt wurden. In derartigen Modellen wird das ideale Verhalten durch die Koordinaten der Ecken wiedergegeben. Es sind auch Modelle konstruiert worden, wobei drei Faktoren das Verhalten beschreiben, und bei denen ein jeder Test durch einen Vektor repräsentiert wird. Die Umrechnungskoeffizienten zwischen je einem Paar der Teste sind als das skalare Produkt der beiden Faktoren definiert. Die mittlere Abweichung wird als Einheit der Länge benutzt und das Modell ist daher metrisch, während das „Zwischenheits"-Modell des nicht ist. Beide Methoden sind Versuche, um Begriffe zu finden, die einen gewissen Grad von Stabilität wie von Unveränderlichkeit besitzen, und zwar bei Systemen, deren Verhalten nicht mit Hilfe der üblichen konstanten physikalischen Eigenschaften dargestellt werden kann, ohne daß man eine verwirrend große und manchmal sogar unendlich große Anzahl von „Eigenschaften" einführen muß.

Der Gebrauch von Umrechnungskoeffizienten in der Faktorenanalyse beruht zwar auf dem Bestehen linearer Beziehungen zwischen den Testen; dennoch ergeben sich selten ernste Schwierigkeiten aus der Tatsache, daß die Teste tatsächlich oft nicht in linearer Beziehung zueinander stehen. Es ist natürlich möglich, die Ergebnisse eines Testes mittels beliebiger geeigneter Funktionen seiner unmittelbaren Versuchsdaten, z. B. logarithmisch, darzustellen; aber ein derartiges Vorgehen muß mit Vorsicht geschehen, damit nicht eine lineare Abhängigkeit eines Testpaares auf Kosten anderer linearer Beziehungen erfolgt.

Zusammenfassung

Der Begriff der „Physikalischen Eigenschaft" wird untersucht, und es werden einige Gründe diskutiert, die die Inkonstanz von Eigenschaften kolloider Systeme verursachen.

Es ist stets möglich, das Verhalten derartiger komplexer Systeme mittels Newtonscher Modelle zu beschreiben (Kolben, Federn usw.), aber in dem Bestreben, möglichst einfache Verhältnisse zu schaffen, sollten Methoden angewendet werden, die es gestatten, mit weniger Parametern auszukommen.

Eine dieser Methoden besteht darin, daß man das Verhalten eines komplexen Systems als ein Zwischending zwischen dem einfacher Prototypen ansieht; eine andere darin, daß man die „Matrix" der Umrechnungskoeffizienten zwischen Daten empirischer Teste betrachtet und — wenn sie Regelmäßigkeiten aufweisen — diese Umrechnung mittels einer kleinen Zahl von im allgemeinen beziehungslosen „Faktoren" beschreibt.

Derzeit stehen diese beiden Methoden völlig unabhängig nebeneinander; beide sind es wert, daß sie weiter studiert und entwickelt werden.

Nachsatz

Nachdem ich den voranstehenden Artikel geschrieben hatte, fand ich einen neuen, interessanten Beitrag zu dem in Frage stehenden Thema von Umstätter und Schwaben[1]). Diese Autoren fassen einen Teil dessen zusammen, was ich soeben aus-

[19]) Harper, R. und M. Baron, Nature **162**, 821 (1948).

[20]) Harper, R., A. J. Kent & G. W. Scott Blair, Brit. J. Appl. Phys. **1**, 23 (1950).

[21]) Baron, M. und R. Harper, Dairy Industries. **15**, 407 (1950); **16**, 45 (1951).

[22]) Harper, R. und M. Baron, Brit. J. Appl. Phys. **2**, 35 (1951).

[23]) Scott Blair, G. W., J. Philos. Sci, **1950**, 230.

[1]) Umstätter, H. und R. Schwaben, Kolloid-Z. **122**, 134 (1951).

einandergesetzt habe, und stellen dann weitere Überlegungen an.

Sie weisen darauf hin, „daß sich die Schwierigkeiten durch Einführung der unvollständigen Gammafunktion überwinden lassen, da bei der Viskosimetrie mit endlichen Versuchszeiten das vollständige Abklingen der Spannungen entsprechend der vollständigen Gammafunktion nicht abgewartet werden kann." (Zusammenfassung, Absatz 2.)

In meinen Veröffentlichungen habe ich die in Gleichung (3) der voranstehenden Abhandlung auftretenden Konstanten β und k mit β' und k' bezeichnet, um diese Exponenten von den konstanten Neigungen der $\log\sigma/\log t$- und $\log\sigma/\log\tau$-Kurven, wie sie in die Nutting-Gleichung eingehen [Gleichung (1)], zu unterscheiden. Wie das Experiment zeigt, gehen die doppeltlogarithmischen Kurven endlich in Geraden über, so daß β' und k' als Grenzwerte von β und k betrachtet werden mögen.

Wenn ich Umstätter und Schwaben richtig verstehe, so erwächst ihr Vorschlag aus der Anerkennung dieser Tatsache.

Ich habe in der voranstehenden Arbeit darauf aufmerksam gemacht, daß — obwohl Gleichung (3) zwei unendliche Reihen enthält — zur Beschreibung des Verhaltens selbst äußerst komplexer Systeme, wie wir sie untersucht haben, nicht mehr als je ein zusätzliches Glied erforderlich ist und die Glieder mit den Konstanten C, D usw. vernachlässigt werden können.

Als ich beim 1. Internationalen Rheologen-Kongreß einen Teil dieser Arbeit entwikkelte, wies J. J. Hermans[2]) in der Diskussion darauf hin, daß der Differentialquotient des ersten Gliedes der Reihe (Umstätters Gleichung 2) dem folgenden Integral entspricht:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma(1/\mu)} \int_0^t dt' \,(t-t')^{1/\mu-1} \frac{d\sigma/t'}{dt'} .$$

(meine Symbole)

Er fuhr fort: „Physikalisch bedeutet dieses, daß τ in dem Zeitintervall von 0 bis t von der Art und Weise, wie sich σ ändert, abhängt. Wenn wir anstelle von $(t-t')^{\mu}$ eine allgemeine Funktion $f(t-t')$ des Arguments $(t-t')$ setzen, finden wir, daß dieses auf die Betrachtungsweise von Boltzmann hinausläuft". Er fragte, ob es nicht eine unnötige Beschränkung darstellt, wenn man spezielle Annahmen über die Form von f macht. Ich erwiderte, daß ich die einschränkende Voraussetzung deshalb machte, weil die Gleichung in dieser Form unsere Versuchsergebnisse gut wiedergibt, und fügte hinzu, daß vielleicht für andere Spannungen und Zeitspannen, bzw. für andere Stoffe irgendeine andere Funktion von $(t-t')$ passender sein könnte.

Vieles von dem, was Umstätter und Schwaben ausführen, ist in Übereinstimmung mit meiner Auffassung, wie ich sie in voranstehender Abhandlung dargelegt habe und die ich schrieb, bevor ich deren Veröffentlichung zu Gesicht bekam.

[2]) Hermans, J. J., Proc. 1st Internat. Rheol. Congress Section 3, 14 (1948).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Die mechanische Natur des Abbaus von Makromolekeln mit Ultraschall*)

Von G. Schmid, G. Paret und H. Pfleiderer

Vorgetragen von G. Schmid

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Oktober 1951)

Es ist bekannt und von vielen Seiten[1]) bestätigt, daß man Makromolekeln in verdünnter Lösung durch Behandlung mit intensivem Ultraschall abbauen kann. Der Ausgangspolymerisationsgrad muß allerdings ziemlich groß sein, und man kommt auch nach sehr langer und intensiver Beschallung, von Sonderfällen abgesehen (vgl. Schluß), nicht bis zum Monomeren, sondern nur bis zu einem immer noch ziemlich hochpolymeren Endprodukt von einem Polymerisationsgrad nicht unter etwa 300.

Zur Deutung dieserErscheinung sind die verschiedensten Vorschläge gemacht worden. Es sind vor allem 4 Deutungsversuche zu nennen: Thermischer Abbau durch lokale

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

[1]) Literaturzusammenstellung vgl. L. Bergmann, Der Ultraschall, (Stuttgart 1949).

Überhitzungen im Schallfeld, molekularmechanischer Abbau durch Beschleunigung der Makromolekeln und Erhöhung ihrer Stoßzahl, chemischer Abbau durch oxydative Wirkung gelöster Gase und mechanisch-hydrodynamischer Abbau durch innere Reibung.

Bei den älteren Versuchen, die nur Viskositätsrückgang an Lösungen von Substanzen wie Gelatine, Gummiarabikum, Stärke, Agar-Agar u. dgl. ergeben hatten, wurde zunächst überhaupt das Vorhandensein eines wirklichen Abbaus der Molekeln mit guten Gründen angezweifelt[2]) und die ganze Erscheinung des Viskositätsrückgangs bei der Beschallung als Thixotropie gedeutet, zumal bei diesen Substanzen starke Erholungserscheinungen nach dem Aufhören der Beschallung beobachtet worden waren und die Lösungen zum Teil bis zu ihrer Anfangsviskosität und darüber hinaus zurückgekehrt waren. In der Zwischenzeit sind aber so viele Beobachtungen mit besser definierten Makromolekeln (Vinylpolymerisate, Celluloseabkömmlinge, Kautschuk) gemacht worden, bei denen keine nennenswerten Erholungseffekte in der Viskosität auftraten, bei denen an der reduzierten Viskosität auch nichts geändert wurde, wenn die Lösungen zwischendurch zur Trockene eingedampft und der Rückstand wieder aufgelöst wurde, und bei denen die Molekulargewichte auch osmotisch oder mit der Ultrazentrifuge oder durch Diffusion kontrolliert worden sind, so daß an dem wirklichen Vorhandensein eines echten Abbaus der Molekeln kein Zweifel mehr bestehen kann.

Die an sich vielleicht naheliegendste Deutung, daß die Makromolekeln durch den Ultraschall zu Resonanzschwingungen angeregt und dadurch auseinanderfliegen würden, scheidet bei Betrachtung der zahlenmäßigen Verhältnisse von vornherein aus. Die angewandten Ultraschallfrequenzen (Größenordnung 10^5—10^6 Hz) liegen um viele Größenordnungen zu niedrig gegenüber den Eigenfrequenzen der Molekelschwingungen (Größenordnung 10^{14} H). Ebenso liegt die Wellenlänge des Ultraschalls (Größenordnung 1 mm—1 cm) in Flüssigkeiten um mehrere Größenordnungen höher als die Länge der längsten Makromolekeln (Größenordnung 1 μ). Eine einzelne Fadenmolekel gerät also praktisch niemals in verschieden bewegte Zonen der Schallwelle und kann deshalb auch nicht von den Schwingungen der Schallwellen einfach auseinandergezogen werden. Sie verhält sich etwa wie ein 10 cm langes, sehr dünnes Fädchen in einer 100 m langen Meereswelle, das natürlich von dieser einfach ohne jede Zerrung hin- und herbewegt wird.

Nun beobachtet man ja aber den Abbau auch gar nicht an einzelnen, freibeweglichen Makromolekeln, vielmehr ist eine schon frühzeitig erkannte Bedingung[2]) für den Abbau das Vorhandensein von Strukturviskosität. Diese aber ist ein Ausdruck dafür, daß die einzelnen Molekeln nicht frei beweglich sind, sondern sich gegenseitig behindern. In hochverdünnten Lösungen, wo die Behinderung nachläßt, läßt auch der Abbau nach, und man muß beinahe vermuten, daß er in höchst verdünnten Lösungen, wo die Molekeln wirklich frei beweglich sind, überhaupt aufhört, obgleich dies experimentell noch nicht geprüft ist. Ebenso läßt er in stärker konzentrierten Lösungen nach und hört bei Konzentrationen, wo es zu Gel- und Gallertbildung kommt, meist ganz auf. Die beste Konzentrationsgegend ist der Konzentrationsbereich der sogen. Gellösungen. In diesem Bereich können wir z. B. Polystyrollösungen (0,1—1 % in Toluol) vom Molekulargewicht 800000 auf das Molekulargewicht 30000 mit Ultraschall abbauen.

Dieser Sachverhalt führte uns[3]) zu der Vorstellung, daß bei dem Abbau das Zusammenwirken der ineinander verwickelten Makromolekeln, das lockere Gelgerüst, das diese in einer Gellösung bilden, wesentlich sein müsse. Wir nahmen an, daß für die überaus kurzdauernden Wechselimpulse der Ultraschallwelle mit einer Wechselperiode von etwa 1 μ sec., einer Periode, die noch unter der anzunehmenden Relaxationszeit der Umlagerung eines solchen Gelgerüsts liegt, dieses Gerüst relativ steif und unnachgiebig sei und ein elastisch ziemlich selbständiges, mehr einem festen Körper als einer Flüssigkeit gleichendes System darstellt, das die Schallimpulse mit anderer Geschwindigkeit fortleite als das Lösungsmittel. Schon nach kurzer Laufstrecke sind dann die Schwingungen im Gerüst und im Lösungsmittel nicht mehr in Phase; es kommt zu Relativbewegungen, deren maximale Größe aus der Intensität der Schall-

[2]) Freundlich, H. und D. W. Gillings, Trans. Faraday Soc. **34**, 649 (1938); **35**, 319 (1939).

[3]) Schmid, G. und Mitarbeiter, Z. phys. Chem. A **185**, 97 (1939); **186**, 113 (1940); Phys. Z. **41**, 326 (1940); Z. Elektrochem. **45**, 659 (1939); **49**, 325 (1943); **50**, 209 (1944); **53**, 209 (1949); Kunststofftechnik **13**, 65 (1943).

welle abschätzbar ist. Durch die Relativbewegungen zerrt nun die schwingende Flüssigkeit an dem makromolekularen Netz und zerreißt es an schwachen Stellen. Man kann in der Tat überschlägig berechnen, daß dadurch an sehr langen Fadenmolekeln Kräfte freiwerden, die zur Lösung einer C-C-Bindung ausreichen. Allerdings darf dabei das Gelgerüst auch nicht zu eng geflochten sein, weil es dadurch wieder an Zerreißfestigkeit gewinnen würde.

Die Grundlage zu dieser Deutung bildeten eine Anzahl systematischer Abbauversuche*) mit Polystyrol, Polyakrylsäureestern, Nitrozellulose und Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedener Konzentration, Temperatur und Druck. Die Ergebnisse sind in einer etwas groben, aber kurzen und wie ich hoffe verständlichen Form in Tab. 1 verbildlicht. Die Pfeile geben den jeweiligen Richtungssinn

Tabelle 1

Konzentration:	↷
Temperatur:	↘
Druck:	↘
Viskosität:	↗
Dichte:	→
Fadenform	
Grenzkettenlänge P_e	
Kinetik: $dx/dt = k\ (P - P_e)$	

der Kurven, die man erhält, wenn man die Stärke des Abbaus als Ordinaten gegen die in der Tabelle angegebenen Variablen als Abszissen aufträgt. Die eben geschilderte Konzentrationsabhängigkeit mit einem Maximum im Bereich der Gellösungen z. B. konnten wir mit unserer Anschauung zwanglos deuten. In den hochverdünnten Lösungen ist ja ein Gelgerüst gar nicht vorhanden, und damit fällt auch der Abbau weg. In höher konzentrierten Lösungen dagegen ist die Gerüststruktur schon so engmaschig und zerreißfest, daß dort deshalb kein Zerreissen mehr stattfindet. Auch wird dort durch Immobilisierung des Lösungsmittels das ganze System elastisch wieder einheitlicher. Steigert man die Temperatur, so läßt die Steifigkeit des Gerüsts nach; die Relaxationszeit wird herabgesetzt und der Abbau muß nachlassen, wie wir es beobachtet haben. Mit wachsendem Druck wird das Lösungsmittel, wie alle Flüssigkeiten, inkompressibler und gleicht sich damit elastisch dem Gelgerüst an, wodurch wiederum der Abbau nachlassen muß. Auch das haben wir beobachtet. Änderten wir das Lösungsmittel bei möglichst gleichbleibender adiabatischer Kompressibilität und Dichte, so ging der Abbau ungefähr parallel mit der Viskosität des Lösungsmittels, was sich natürlich aus der Grundannahme eines Zerreibens der Makromolekeln durch die Flüssigkeit sehr gut verträgt. Schließlich änderten wir auch die Dichte des Lösungsmittels durch Mischung von 2 Lösungsmitteln verschiedener Dichte in verschiedenen Verhältnissen und zwar so, daß wir teils größere, teils kleinere und teils gleiche Dichte von Lösungsmittel und makromolekularem Stoff hatten. Dabei fanden wir weitgehende Unabhängigkeit des Abbaus von der Dichte, d. h. die Unterschiede in der Trägheit zwischen Makromolekeln und Lösungsmittel spielten offenbar keine Rolle. Da aber die Fortpflanzung von Schallwellen in erster Linie durch Elastizität und Dichte des Mediums bedingt ist, so blieben, wenn die Dichte keine Rolle spielte, zur Erklärung eben nur noch die Unterschiede in den elastischen Eigenschaften übrig. Zwanglos erklärte sich ferner, daß dem Abbau vor allem fadenförmige, unvernetzte oder wenig vernetzte Molekeln zugänglich waren, während z. B. die Phenolharze, auch wenn man während des ganzen Kondensationsvorgangs intensiv beschallt, unangreifbar sind. Nur die Fadenmolekeln können das für den Abbau angenommene lockere Gelgerüst ausbilden. Ohne Schwierigkeiten erklärte sich ferner, warum der Abbau nur bis zu einer gewissen unteren Grenzkettenlänge getrieben werden konnte; unterhalb dieser Grenzkettenlänge mußte ja die Fähigkeit zu gegenseitigen Verwicklungen und zur Gelbildung allmählich aufhören. Auch brauchen die Reibungskräfte, um sich genügend stark auswirken zu können, eine gewisse Angriffslänge des Fadens. Schließlich konnten wir auch die Kinetik des Abbaus bei unseren Versuchen durch den einfachen, nach unserer Anschauung leicht verständlichen Ansatz $dx/dt = k\ (P - P_e)$ richtig wiedergeben. Die Zahl dx/dt der in der Sekunde zerrissenen Bindungen war darnach proportional der über die Grenzkettenlänge P_e hinausragenden Kettenlänge $(P - P_e)$ der Fadenmolekeln.

*) Hierzu muß bemerkt werden, daß die Versuchsgrundlage noch nicht sehr breit ist. Die Versuche sind seinerzeit durch den Krieg unterbrochen und bis heute noch nicht so ausgeweitet worden, wie es wünschenswert wäre. Die angegebenen Regeln sind daher noch nicht gut gesicherte Verallgemeinerungen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Entwicklung unserer Anschauung war ferner, daß wir uns vorher zu überzeugen versucht hatten, daß der Abbau auch wirklich auf die unmittelbare Wirkung der Ultraschallwellen selbst zurückzuführen war und nicht etwa auf Sekundäreffekte, die mit dem Ultraschall normalerweise verknüpft sind. Wir hatten daher unsere Abbaulösungen in einen Faraday'schen Käfig gesperrt, um den Einfluß der vom Schallgenerator kommenden elektrischen Wellen auszuschließen, wir hatten ferner Substanzen (siedenden Methakrylsäuremethylester und siedendes Vinylazetat) verwendet, die durch Wärme polymerisiert werden, und deren bereits polymerisierter Anteil trotzdem durch Ultraschall gleichzeitig depolymerisiert wurde, um uns zu überzeugen, daß lokale Temperaturerhöhungen, die im Ultraschallfeld an Phasengrenzen (Gefäßwandungen) auftreten können, keine Rolle spielten. Auch nahm der Abbau mit wachsender Temperatur nicht etwa zu, sondern ab, was wir wohl auch als Beweis gegen eine Deutung als Wärmewirkung ansehen dürfen. Wir haben ferner Versuche gemacht, in denen Sauerstoff peinlich ausgeschaltet und durch sauerstoffreien Stickstoff ersetzt worden war, um etwaige Oxydationswirkungen unter Ultraschalleinfluß zu eliminieren, und schließlich haben wir noch Versuche bei 15 Atm. Überdruck vorgenommen, um auch die mit der Kavitation verknüpften Sekundäreffekte des Ultraschallfeldes auszuschalten. In allen Fällen konnten wir den Abbau beobachten, und wir waren daher damals überzeugt davon, daß es wirklich die Ultraschallschwingungen selbst und nicht irgend welche Sekundäreffekte waren, die den Abbau bewirkten. Ob allerdings dabei nicht trotzdem die Gefäßwandung noch wesentlich mitspielt, ist aus Gründen, auf die ich hier nicht eingehen kann, nicht so leicht zu entscheiden und ist daher auch bis heute noch nicht sicher aufgeklärt.

Soweit waren wir vor ungefähr 10 Jahren gekommen und mußten dann im Laufe des Kriegs unsere Untersuchungen einstellen. In den letzten Jahren kam nun die Nachricht zuerst aus Frankreich[4]), dann aus Amerika[5]) und England[6]), daß unsere Abbauversuche mit einigen Abwandlungen teilweise wiederholt und im allgemeinen auch bestätigt worden waren; jedoch mit einer Ausnahme: die Kavitation schien nach den übereinstimmenden Befunden doch wesentlich für den Abbau zu sein.

Unter Kavitation versteht man die Bildung kleiner Hohlräume in Flüssigkeiten infolge von Sogwirkungen. Die Ultraschallwellen sind ja, physikalisch gesehen, eine Schwingung zwischen Druck und Unterdruck in raschem Wechsel. In der Sogphase reißt die Flüssigkeit an einzelnen Stellen auf; es bilden sich kleine Bläschen, die man gut sehen kann, und die im Ultraschallfeld hin- und herzittern. Diese Kavitationsbläschen sind es auch, die für die chemischen und ölemulgierenden Wirkungen des Ultraschalls verantwortlich zu machen sind. Man kann ja im Ultraschallfeld aus Chlorverbindungen elementares Chlor, aus Jodkalium Jod, aus Schwefelwasserstoffwasser Schwefel in Freiheit setzen und eine Reihe von Farbstoffen durch Oxydationswirkungen entfärben. Reines Wasser enthält nach der Beschallung Spuren von Wasserstoffperoxyd. Diese chemischen Wirkungen des Ultraschalls, ebenso wie die ölemulgierende Wirkung hören auf, wenn man entweder im Vakuum oder bei einem Überdruck von einigen Atmosphären arbeitet. C. Bondy und K. Söllner[7]), die über diese Druckabhängigkeit genauere Versuche angestellt hatten, waren zu der Vorstellung gekommen, daß der sehr heftige Zusammensturz der Kavitationsblasen beim Übergang von der Sog- zur Druckphase der Schallwellen für die chemische und ölemulgierende Wirkung des Ultraschalls wesentlich sein müsse. Unter Vakuum wird dieser Zusammensturz durch den äußeren Unterdruck in leicht verständlicher Weise gemäßigt; bei äußerem Überdruck dagegen wirkt der in den Kavitationsblasen auftretende höhere Gasdruck der aus der Lösung stammenden Gase ebenfalls hemmend auf den Zusammensturz (Pufferwirkung der gelösten Gase).

Wir hatten nun zur Beseitigung der Kavitationswirkung einige Abbauversuche in der Berthelotschen Bombe bei 15 Atm. Überdruck ausgeführt. Da wir hierbei einen

[4]) Prudhomme, R. O. und P. Grabar, J. Chim. Phys. 44, 145 (1947); **46**, 323 und 667 (1949); Ann. Inst. Pasteur **76**, 460 (1949); R. O. Prudhomme, J. Chim. Phys. **46**, 318 (1949); **47**, 795 (1950).

[5]) Weissler, A., J. Appl. Phys. **21**, 171 (1950).

[6]) Melville, H. W. und A. J. R. Murray, Trans. Faraday Soc. **46**, 996 (1950).

[7]) Bondy, C. und K. Söllner, Trans. Faraday Soc. **31**, 835 (1935).

zwar wesentlich geringeren, aber doch immer noch kräftigen Abbau erhalten hatten, schlossen wir, daß die Kavitation keinen ausschlaggebenden Einfluß auf den Abbau habe. Die immerhin nicht unwesentliche Herabminderung des Abbaus schoben wir auf die veränderte Schallübertragung in die unter Druck stehende Bombe. Die ausländischen Forscher dagegen hatten zur Beseitigung der Kavitation ihre Flüssigkeiten vorher sorgfältig entgast und dann unter gewöhnlichem Druck oder Vakuum beschallt, dann blieb der Abbau entweder fast ganz aus, oder er blieb wesentlich hinter dem Abbau in gashaltigen Flüssigkeiten zurück. Durch die völlige Befreiung von Gasen und Gaskeimen kann die Kavitation, wie erst vor kurzem genauer untersucht wurde[8]), als solche ausgeschaltet werden; unseren Druckversuchen konnte dagegen mit Recht entgegengehalten werden[5]), daß die Kavitation als solche durch Überdruck, wenigstens wenn dieser über die Gasphase ausgeübt wird, nicht sicher ausgeschaltet wird, weil ja die Flüssigkeit mit dem überstehenden komprimierten Gas ein Verteilungsgleichgewicht einstellt, das auch dann durch die Ultraschallwellen gestört werden kann, wenn deren Wechseldruckamplitude (ca. 5 Atm.) weit unter dem statischen Druck (16 Atm.) liegt. Wir hatten also wohl die von anderen Erscheinungen her bekannten Kavitationswirkungen ausgeschaltet, nicht aber, oder wenigstens wahrscheinlich nicht, die Kavitation selbst.

Dazu kommt noch die in der Zwischenzeit an verschiedenen Stellen gemachte überraschende Beobachtung, daß für die chemischen Oxydationswirkungen des Ultraschalls nicht, wie man es früher als selbstverständlich angenommen hatte, gelöster Sauerstoff anwesend zu sein brauchte, daß vielmehr die Kavitation auch in Gegenwart anderer gelöster Gase, z. B. Stickstoff oder Edelgase, und bei strengem Ausschluß von Sauerstoff von einer oxydierenden Wirkung begleitet war. In Frankreich hatten R. O. Prudhomme und P. Grabar[4])[9]) und in Deutschland P. Günther[10]) gefunden, daß die Oxydationswirkung nicht durch den angeregten Sauerstoff der Kavitationsblase, sondern wahrscheinlich durch OH-Radikale, die durch einen Anregungsvorgang in der Kavitationsblase aus Wasser in Freiheit gesetzt werden, zustande kam. Immer waren die chemischen Wirkungen mit einem schwachen, von den Kavitationsblasen ausgehenden Leuchten verknüpft, und sie waren umso ausgeprägter, je stärker dieses Leuchten auftrat. Beispielsweise war bei Xenonbegasung Leuchterscheinung und chemische Wirkung bedeutend stärker als bei Luft- oder Sauerstoffbegasung der Lösungen. Nicht die Anwesenheit von Sauerstoff also, sondern das Vorhandensein von Wasser und das Auftreten der Lumineszenz waren charakteristisch für die chemischen Wirkungen. Zugabe von Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck, wie Aether oder Azeton z. B., löschten die Lumineszenz und zugleich die chemische Wirkung, wahrscheinlich weil dann das Vakuum in den Kavitationsbläschen zu gering für die Entladungen waren. Ebenso ergab Begasung mit dem leichter löslichen CO_2 keine Leuchterscheinung, aber auch keine chemischen Wirkungen.

Unter diesen Umständen war es also wieder zweifelhaft geworden, ob der Abbau der Makromolekeln wirklich ein mechanisches Zerreiben und nicht vielmehr ganz einfach eine chemische Wirkung irgend welcher bei der Kavitation entstehender Radikale war. Immerhin fiel es Grabar und Prudhomme auf, daß die Depolymerisationen auch unter Bedingungen eintraten, unter denen die bekannten chemischen Wirkungen ausblieben, also z. B. in Gegenwart von CO_2 oder in Abwesenheit von Wasser, und sie nahmen daher an, daß der Abbau, wenn auch durch Kavitation bedingt, doch mechanischer Natur sei. Die Tabelle 2 zeigt, daß wir diese Beobachtungen bestätigen können[11]). Wir versetzten 2 Lösungen von polymethakrylsaurem Natrium mit etwas Jodkalium, Stärke und Tetrachlorkohlenstoff. Diese Lösung färbte sich sofort tiefblau, wenn sie ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen an der Luft dem Ultraschall ausgesetzt wurde. Die Blaufärbung blieb jedoch aus, wenn durch die Lösungen vorher längere Zeit CO_2 oder H_2 geleitet, oder wenn eine Spur Aether oder Azeton zugesetzt worden war. Trotzdem ergaben sich, wie die Tabelle zeigt, starke Viskositätsrückgänge. Dasselbe Ergebnis wurde erhalten, wenn statt der Jodstärkereaktion die Entfärbung von Methylrot oder Pikrin-

[8]) Pease, D. C. und L. R. Blinks, Journ. Phys. Coll. Chem. **51**, 556 (1947); E. N. Harvey und Mitarbeiter, J. Cell. Comp. Phys. **24**, 1, 23 (1944); J. Am. Chem. Soc. **67**, 156 (1945).

[9]) Prudhomme, R. O. und P. Grabar, Bull. Soc. Chim. Biol. **29**, 122 (1947).

[10]) Günther, P. Angew. Chem. **60**, 75 (1948).

[11]) Pfleiderer, H., Diss. (Stuttgart 1951).

Tabelle 2

Abbau von polymethakrylsaurem Natrium in wäßriger Lösung

Frequenz des Ultraschalls: 175 kHz, Intensität: ca. 10 W/cm²

1. Versuch: Lösung mit etwas KJ, Stärke und CCl_4 versetzt.

Behandlung der Lösung	Beschall.-dauer	Lösg. A $\eta_{spez.}$	Lösg. B $\eta_{spez.}$	Blaufärbung
unbehandelt	—	1,25	1,74	—
CO_2 eingeleitet vor und während der Beschallung	5 Min	0,86	0,6	—
CO_2 eingeleitet nur vor der Beschallung	5 Min	0,49	0,4	—
H_2 eingeleitet nur vor der Beschallung	5 Min	—	0,27	—
ohne Einleiten eines Gases (lufthaltige Lösg.)	5 Min	0,36	0,28	Blaufärb.
Zugabe eines Tropfen Äthers	10 Min	—	0,22	—
Zugabe eines Tropfen Azeton	10 Min	—	0,23	—
ohne Zusatz	10 Min	—	0,22	Blaufärb.

2. Versuch: Lösung ohne Zusatz

Behandlung der Lösung	Beschall.-dauer	$\eta_{spez.}$	Lumineszenz
unbehandelt	—	1,82	—
CO_2 eingeleitet nur vor der Beschallung	5 Min	1,0	—
H_2 eingeleitet nur vor der Beschallung	5 Min	0,77	—
Zugabe eines Tropfen Äthers	5 Min	0,8	—
ohne Zusatz oder Einleiten eines Gases	5 Min	0,8	Lumineszenz

säure als Indikatorreaktion für chemische Wirkungen herangezogen wurde. Der zweite Versuch der Tabelle, bei dem wir die Lumineszenz während des Abbaus beobachteten, zeigt, daß auch nach Löschen der Lumineszenz durch die gleichen Zusätze immer noch ein kräftiger Abbau stattfindet.

Ein Parallelismus zwischen der Depolymerisation und den bisher bekannten chemischen Wirkungen besteht also nicht. Ist es aber damit sicher, daß der Abbau nicht doch chemischer Natur ist? Wenn schon in Wasser Hydroxylradikale in Freiheit gesetzt werden, könnten dann nicht, besonders in organischen Lösungsmitteln, auch noch andere Radikale als chemische Vermittler des Abbaus in Frage kommen? War das Ausbleiben der Lumineszenz im Sichtbaren bereits ein Beweis für das Ausbleiben der chemischen Wirkungen?

Es wäre gut, diese Frage noch durch eine von der bisherigen Schlußweise unabhängige Methode zu prüfen. Eine solche glauben wir in der Untersuchung der Polymereinheitlichkeit der Abbauprodukte sehen zu dürfen: chemischer (oder auch thermischer) Abbau läßt keine Vereinheitlichung der Substanz erwarten, weil die Bindungen unabhängig von ihrer Lage im Innern der Makromolekeln (von Sonderfällen abgesehen) mit gleicher Wahrscheinlichkeit gelöst werden. Mechanischer Abbau dagegen wird, insbesondere wenn er nach dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus des Zerreibens vor sich geht, die langen Molekeln mit Vorzug treffen und die kurzen unberührt lassen, wie wir es schon in unseren ersten Arbeiten auf diesem Gebiet ausführlich auseinandergesetzt haben; mechanischer Abbau muß also zu einer Vereinheitlichung der Substanz führen.

Wir haben daher einen unfraktionierten, sehr langsam polymerisierten Polymethakrylsäuremethylester*) vom Ausgangspolymerisationsgrad (DP) etwa 6000 einmal in einigen trockenen (ungelösten) Proben im geschlossenen Gefäß entweder im Sandbad oder in einem elektrischen Ofen 2—3 Stunden auf 200° bis 300° C erwärmt**), also thermisch abgebaut, und zum andern einige Proben derselben Substanz in 1 proz. Chloroformlösung einige Stunden lang mit Ultraschall von der Frequenz 175 kHz bzw. 284 kHz und hoher Intensität (ca. 10 W/cm²) abgebaut. Dann wählten wir je 2 Proben wärme- und schallabgebauter Substanz von möglichst gleichem (viskosimetrischem) DP aus, fraktionierten sie und verglichen die Verteilungskurven. Tab. 3 gibt eine Übersicht über die Abbaubedingungen. Die Pro-

*) Der monomere Ester stammte aus dem I. G. Hauptlaboratorium Ludwigshafen und war etwa 10 Jahre lang in einem Kühlschrank aufbewahrt gewesen. Von dem inzwischen glasartig gewordenen Körper wurden die Proben auf der Drehbank in Spänen abgedreht. Wir danken dem Hauptlaboratorium Ludwigshafen für die freundliche Überlassung der Ausgangssubstanz.

**) Die geschmolzene oder gesinterte, teilweise braungefärbte Masse wurde nach Abkühlung quantitativ in Benzol gelöst und durch Eingießen der Lösung in Methanol wieder ausgefällt. Dadurch wurden ungleichmäßig abgebaute Teile homogenisiert und monomere Abbau- oder Zersetzungsprodukte entfernt.

Tabelle 3

Abbau von Polymethakrylsäuremethylester durch Ultraschall und durch Wärme

Abbau durch Ultraschall			Abbau durch Wärme		
Probe Nr.	Schall-behandlung	DP	Probe Nr.	Wärme behandlung	DP
1	120 Min. 175 kHz	400	4	120 Min. 300° C	340
2	240 Min. 284 kHz	1020	5	180 Min. 300° C	1020
3	60 Min. 284 kHz	1630	6	120 Min. 200° C	1610

ben sind so ausgewählt worden, daß immer ein Probenpaar (in der Tabelle in einer Horizontalreihe) verschiedener Abbauart mit möglichst gleichem DP für den Vergleich zur Verfügung stand.

Der Ultraschallabbau erfolgte teils in einem sehr energiestarken Gerät (175 kHz) der Atlas-Werke, Bremen, teils in unserem früher beschriebenen Quarzgerät (284 kHz) mit etwas geringerer Intensität. Die Substanz wurde zu 10 g/Ltr in Chloroform aufgelöst. Die Lösung wurde in 12 Proben von je 10 cm³ aufgeteilt, die je für sich in einem 50 cm langen, 2 cm weiten Reagenzglas mit abgeflachtem Boden beschallt wurden. Um die Reproduzierbarkeit der Beschallung zu prüfen, wurde der Abbau von sämtlichen 12 Proben einzeln durch Viskositätsmessung in verschiedenen Zeitabständen in der früher[3]) angegebenen Weise zeitlich verfolgt[12]).

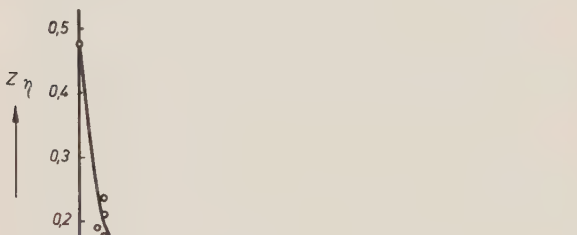


Abb. 1 Beispiel der Reproduzierbarkeit des Ultraschallabbaus

Abb. 1 gibt eine Vorstellung von der Reproduzierbarkeit der Abbaukurven im Atlas-Gerät, die natürlich eine gute Justierung des Beschallungsgefäßes und eine unveränderliche Intensität des Schallgenerators voraussetzt. Aufgetragen sind die nach G. V. Schulz und F. Blaschke[13]) auf $c = 0$ extrapolierten Viskositätszahlen $Z\eta$ als Funktion der Beschallungszeit für sämtliche 12 Proben. Die Punkte liegen, obgleich in 12 verschiedenen Einzelversuchen gewonnen, sehr gut auf einer durchgehenden Kurve, was die gute Reproduzierbarkeit demonstriert. Diese war übrigens in unserem Quarzgerät, in dem sich die Intensität nicht so gleichmäßig und wiederholbar einstellen ließ, nicht ganz so gut. Nach dem Abbau wurden die 12 Proben vereinigt und in Methanol gegossen. Die etwa 1 g betragende weiße Masse wurde dann fraktioniert. Die Fraktionierung erfolgte in bekannter Weise mit Benzol als Lösungs- und Methanol als Fällungsmittel. Die Fällungen wurden zur Einstellung des Gleichgewichts jeweils 6 Stunden in einem Thermostaten bei 27° C gerührt und dann zum Absitzen noch ohne Rühren über Nacht stehen gelassen.

Die Viskositätszahlen wurden nach G. V. Schulz und F. Blaschke berechnet. Die K_m-Konstanten zur Berechnung der Polymerisationsgrade aus den Viskositätszahlen wurden bei den fraktionierten Proben für jeden einzelnen Polymerisationsgrad aus einer von G. V. Schulz und A. Dinglinger[14]) angegebenen Kurve abgelesen. Bei den unfraktionierten Proben wurde der Durchschnittspolymerisationsgrad nach der am selben Ort angegebenen Formel

$$P = \frac{\lim \frac{\eta_{spez.}}{c} - 0{,}0090}{0{,}59 \cdot 10^{-4}}$$

berechnet. Da beim Abbau mit Ultraschall eine Vereinheitlichung eintrat, sind die nach dieser Formel bestimmten DP bei den unfraktionierten schallabgebauten Proben nur mit Vorbehalt zu betrachten. Aus diesen und anderen Gründen darf man auch nicht erwarten, daß der DP der unfraktionierten Proben auch nur annähernd mit dem Polymerisationsgrad des Maximums der Verteilungskurve zusammenfalle.

Bei der Bestimmung der Viskositäten im Ostwald-Viskosimeter hat uns ein kleiner Kunstgriff viel Zeit gespart, den wir deshalb kurz mitteilen wollen. Bekanntlich müssen die Lösungen, die für das Kapillarviskosimeter verwendet werden sollen, grundsätzlich vorfiltriert werden, da kleine Staubteilchen, die in die Kapillare gelangen, die Messungen empfindlich stören. Dieses stets mit Substanzverlusten verbundene Filtrieren wurde in folgender Weise entbehrlich gemacht. Die Lösung wurde zunächst in die untere Kugel des gut gereinigten Viskosimeters (Kapillare 6 cm lang und 0,3 mm weit) eingefüllt. Dann wurde ein etwa 0,2 mm dicker blanker Kupferdraht, der gerade in die Kapillare paßte, in diese von oben her bis zum unteren Ende eingeschoben. Die Lösung wurde hierauf mit Hilfe einer Fahrradpumpe von unten her durch die Kapillare in die obere Kugel hinaufgedrückt. Dabei blieben etwa vorhandene Verunreinigungen am unteren Ende der durch den Draht verengten Kapillare hängen. Vor Beginn der Messung wurde der Draht herausgezogen. Die so im Viskosimeter selbst „filtrierte" Lösung lief dann glatt ab. Eine Beschädigung der Kapillare durch den Draht konnte nicht festgestellt werden, wie zahllose Vergleichsmessungen am reinen Lösungsmittel ergaben. Im übrigen wurden die Lösungen nicht nur im Viskosimeter, sondern auch bei allen Filtrationen grundsätzlich nur durch Drücken und niemals durch Saugen transportiert, um Lösungsmittelverluste durch Verdampfung möglichst zu vermeiden.

[12]) Paret, G., Diss. (Stuttgart 1950).

[13]) Schulz, G. V. und F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 130 (1941).

[14]) Schulz, G. V. und A. Dinglinger, J. prakt. Chem. **158**, 136 (1941).

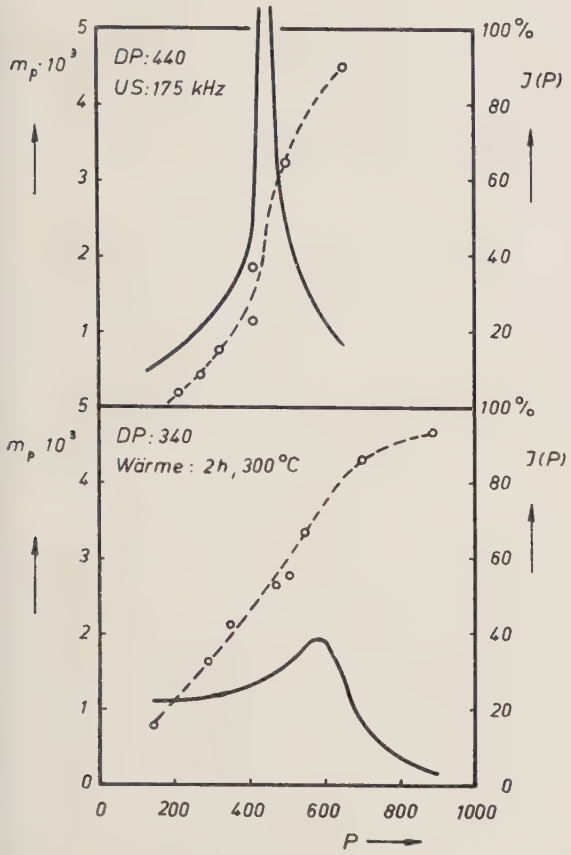


Abb. 2 Verteilungskurven eines stark abgebauten Polymethakrylsäuremethylesters
Oben: Ultraschallabbau. Unten: Wärmeabbau

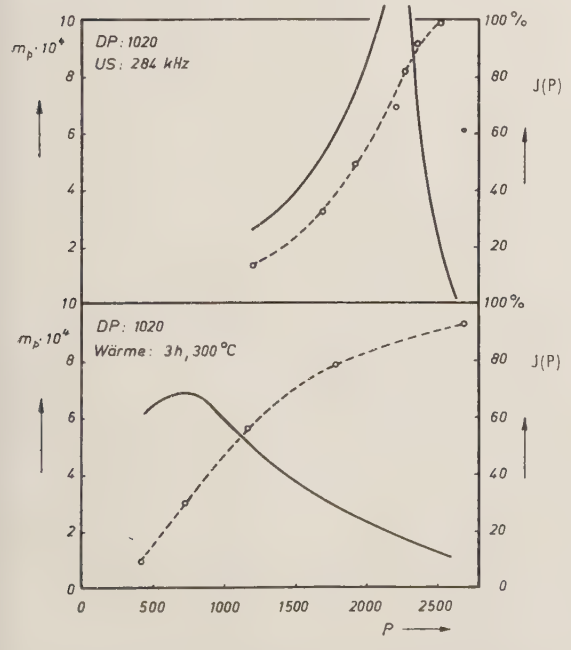


Abb. 3 Verteilungskurven eines mittelstark abgebauten Polymethakrylsäuremethylesters
Oben: Ultraschallabbau. Unten: Wärmeabbau

Abb. 2 zeigt das Ergebnis für die Proben 1 und 4 in bekannter Darstellung. Die gestrichelten Linien sind die integralen, die ausgezogenen die zugehörigen Massenverteilungsfunktionen (J(P) und m_p). Man erkennt den großen Unterschied: die mit Ultraschall abgebaute Probe (obere Hälfte der Abbildung) zeigt ein steiles Maximum der Verteilung bei $P \approx 450$, während die durch Wärme abgebaute Probe (unten) die für ein sehr polymolekulares Gemisch charakteristische flache Massenverteilungskurve liefert. Beide Proben sind etwa gleich stark ($DP \approx 400$) abgebaut. Ganz ähnliche Ergebnisse zeigen Abb. 3 für die beiden bis $DP \approx 1020$ abgebauten Proben 2 und

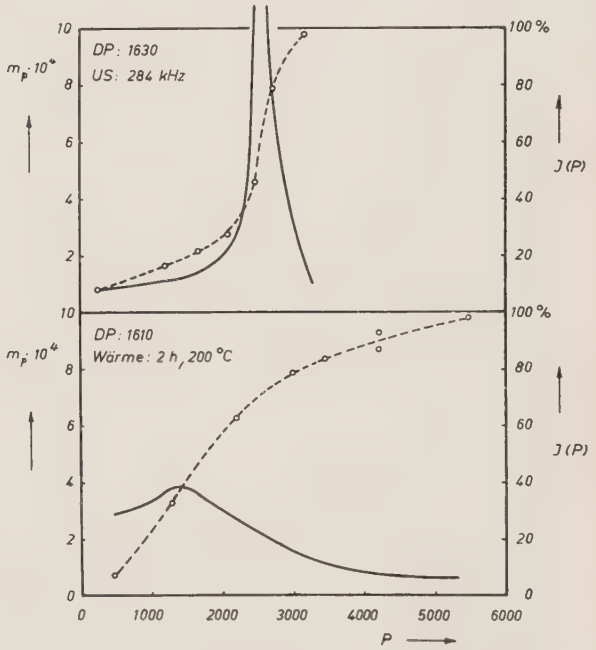


Abb. 4 Verteilungskurven eines schwach abgebauten Polymethakrylsäuremethylesters
Oben: Ultraschallabbau. Unten: Wärmeabbau

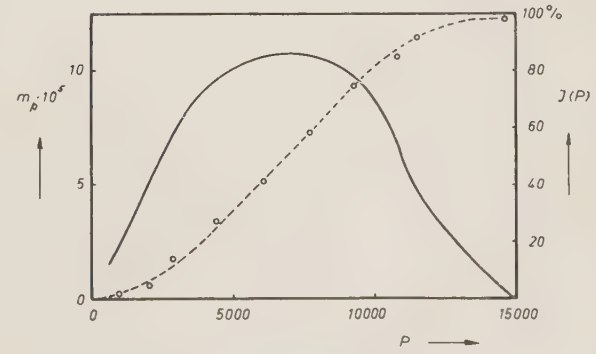


Abb. 5 Verteilungskurven der Ausgangssubstanz

5 und Abb. 4 für die beiden bis DP ≈ 1600 abgebauten Proben 3 und 6. Schließlich zeigt Abb. 5 die Verteilungskurven der unabgebauten Ausgangssubstanz, und man sieht, daß auch in ihr ein sehr polymolekulares Gebilde vorlag.

Die vereinheitlichende Wirkung des Ultraschallabbaus ist offenkundig. Nach Abschluß unserer Versuche erhielten wir aus Japan die Nachricht, daß auch dort dieselbe Beobachtung an wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösungen gemacht worden war. N. Sata, H. Okuyama und K. Chujo[15]) waren durch Diffusionsmessungen nach einer Schlierenmethode zu dem Schluß gekommen, daß auch in diesen wäßrigen Lösungen durch Ultraschallabbau eine Vereinheitlichung der Makromolekeln eingetreten war. Es ist also offenbar doch so, daß die langen Fadenmolekeln vom Ultraschall mit Vorzug zerrissen werden, und unsere mechanisch-hydrodynamische Deutung des Abbaus, die dieses Ergebnis von Anfang an vorausgesehen hatte, erhält damit doch wieder eine Stütze.

Dazu kommt noch, daß auch R. O. Prudhomme[4]) in seiner neuesten Arbeit (1950) zu der Überzeugung gekommen ist, daß neben der starken Wirkung der Kavitation doch auch in Abwesenheit der Kavitation eine schwächere Wirkung der von uns angenommenen Reibungskräfte existiere. Noch auffallender sind die erst vor kurzem gewonnenen Ergebnisse von H. W. Melville und A. J. R. Murray[6]), die ebenfalls neben einer starken Beteiligung der Kavitation doch auch bei Ausschluß der Kavitation in entgasten Lösungen und bei Beschallung unter Vakuum immer noch einen ganz erheblichen Abbau ihrer sehr langkettigen Polystyrolmolekeln finden. Ein Polystyrol vom Ausgangsmolekulargewicht 700000, das unter normaler Beschallung auf ein MG von 47000 gefallen war, ergab z. B. nach Entgasung und unter Vakuum 100 Min. beschallt noch immer einen Abbau auf ein MG von 226000. Wir hatten an derselben Substanz vom Ausgangsmolekulargewicht 850000 unter normaler Beschallung einen Abbau auf das MG 28000 und unter 16 Atm. Druck auf 121000 beobachtet[3]). Druck und Vakuum wirken also offenbar doch fast gleich; denn die Unterschiede können leicht durch verschiedene Schallintenistät bedingt gewesen sein.

Darnach scheint es also so zu sein, daß auch ohne Kavitation ein schwächerer Abbau erzielt werden kann, wenn nur die Molekeln lang genug und die Schallintensität groß genug ist, und daß das Auftreten der Kavitation nur eine, allerdings sehr erhebliche Verstärkung des Abbaus mit sich bringt. Dieses neueste Ergebnis, das natürlich noch nachgeprüft werden muß, ist ja nun nachträglich wirklich nicht so sehr überraschend und hätte eigentlich auf Grund unserer ursprünglichen Vorstellungen vorausgesehen werden können. Es ist lange bekannt[16]) und erst in jüngster Zeit erneut[17]) diskutiert worden, daß der Kavitationsvorgang selbst ein Schwingungsvorgang ist. Die Kavitationsblasen wirken im Ultraschallfeld als sehr wenig gedämpfte Resonatoren, in denen sich die Schwingungsenergie zu fast beliebig hohen Beträgen hinaufschaukeln kann. In der Umgebung dieser Resonatoren wird also die Energiedichte des Ultraschalls, der Wechseldruck und die Wechselgeschwindigkeit unter Umständen außerordentlich verstärkt. Wenn also ohne Kavitation ein Zerreiben der Makromolekeln stattfindet, so ist es von vornherein klar, daß dieser Effekt, sobald Kavitation auftritt, verstärkt werden muß, ebenso wie eine ans Ohr gehaltene Muschel das Geräusch der Umgebung verstärkt wahrnehmbar macht. Wir möchten daher annehmen, daß unsere seinerzeit entwickelte Vorstellung des Zerreibens der Makromolekeln, die ja so manche Details zwanglos erklären konnte, auch heute noch den ganzen Erscheinungskomplex verhältnismäßig einfach verständlich macht.

Dabei können natürlich neben den longitudinalen Kräften der reinen Schallwellen in der Flüssigkeit auch noch transversale Tangentialkräfte an der schwingenden Blasenoberfläche eine Rolle spielen. Denn bei der Vergrößerung und Verkleinerung der schwingenden Blasen wird ja die Blasenoberfläche in raschem Wechsel gedehnt und gestaucht, wobei nach F. D. Smith[16]) sehr große Tangentialkräfte an der Blasenoberfläche auftreten können. Auch diesen Zerrungen in der nächsten Umgebung der Blasen wird die Flüssigkeit leichter folgen können, als das makromolekulare Gelgerüst, wobei es wieder zu Zerreibungen durch Relativbewegungen kommen kann. Dane-

[15]) Sata, N., H. Okuyama und K. Chujo, Koll. Z. **121**, 46 (1951).

[16]) Minnaert, M., Phil. Mag. (7) **16**, 235 (1933); F. D. Smith, Phil. Mag. (7), **19**, 1137 (1935); E. Meyer und K. Tamm, Akust. Z. **4**, 145 (1939).

ben ist hier freilich auch ein unmittelbares Zerreißen des Gelgerüsts durch die starken Wechseldehnungen der Oberfläche denkbar. Allerdings scheint gerade nach den Ausführungen von H. Umstätter[17]) eine schwingungsfähige Kavitationsblase infolge der in ihr wirkenden Oberflächenkräfte fast inkompressibel und eher einer schwingenden Stahlkugel als einer gewöhnlichen, weichen Gasblase vergleichbar zu sein. Wahrscheinlich sind also die Wechseldehnungen der Blasenoberfläche sehr klein und spielen keine ausschlaggebende Rolle. In diesem Zusammenhang ist es ganz lehrreich, an die Versuche des Abbaus von Makromolekeln mit der Schwingmühle zu erinnern[18]), wo ja in den Mahlkugeln ebenfalls Ultraschall ähnlicher Frequenz ausgelöst wird. Wahrscheinlich besteht zwischen den schwingenden Kavitationsgasbläschen und den schwingenden Mahlkugeln schalltechnisch kein so großer Unterschied, wie man auf den ersten Blick annehmen sollte.

Mit diesen Ausführungen soll nun aber selbstverständlich nicht gesagt werden, daß ein chemischer oder thermischer Abbau von Makromolekeln überhaupt nicht möglich sei. Wenn z. B. A. Szalay[19]) in beschallten Stärke- oder sogar Rohrzuckerlösungen reduzierende Substanz (Glukose) nachweisen konnte, so hat dieser Abbau bis zum Monomeren mit dem eben geschilderten natürlich nichts zu tun. Die chemische Wirkungsfähigkeit der im Ultraschallfeld in begastem Wasser schwingenden Kavitationsblasen steht außer Frage und wird sich natürlich auch an Makromolekeln geltend machen, wenn diese chemisch labil sind[20]). Aber gerade diese chemische Angreifbarkeit war es ja, die uns seinerzeit bewogen hat, solche Substanzen (Gelatine, Tannin, Agar-Agar, Stärke, Glykogen, Gummiarabikum) von unseren Versuchen auszuschließen, und mit chemisch besser definierten und stabileren Makromolekeln (Vinylpolymerisaten, Zelluloseabkömmlingen, Kautschuk) zu arbeiten; und wir erzielten mit ihnen einen bedeutend stärkeren und eindeutigeren Abbau. Erst durch die Verwendung dieser Substanzen wurden wir auf die Möglichkeit eines mechanischen Abbaus aufmerksam, der natürlich bei den anderen Substanzen ebenfalls vorhanden sein kann, und neben der chemischen Wirkung herläuft. Nur um die Aufklärung des mechanischen Abbaueffekts war es uns in unseren Arbeiten zu tun.

Zusammenfassung

Fraktionierungsversuche ergeben, daß Polymethakrylsäuremethylester, gelöst in Chloroform, beim Abbau mit Ultraschall polymereinheitlicher wird. Dies wird als Beweis für die mechanische Natur des Abbaus angesehen. Die Verstärkung des Abbaus durch Kavitation wird als Resonatorwirkung der schwingenden Kavitationsbläschen aufgefaßt. Die Gründe für die Anschauung eines hydrodynamischen Zerreibens der Makromolekeln durch Ultraschall werden kurz dargelegt.

Diskussionsbemerkungen:

Hunsmann (Marl). Auch bei Suspensionen von Hochpolymeren erhält man eine Vereinheitlichung der Teilchengrößen. Die Verteilungskurven entsprechen genau den von dem Vortragenden gezeigten, obgleich es sich hier um Teilchen handelt, die aus vielen Makromolekeln bestehen.

Wapler (Wiesbaden-Biebrich). Die Depolymerisation durch Zerreiben im Lösungsmittel ist bei höheren Konzentrationen natürlich nicht möglich. Im Blockpolymerisat aber ist eine andere Depolymerisation denkbar, nämlich durch Zerreißen, insbesondere, wenn man das Blockpolymerisat unter mechanischer Spannung beschallt, etwa bei der Scherung. Dann wären aber natürlich viel höhere Frequenzen notwendig, etwa 100 bis 1000 Mega-Hertz. Frage, liegen hierzu Versuchsansätze vor?

Lincke (Walsrode). Nitrozellulose baut in Lösungsmitteln wie Butylazetat, bei Temperaturen über 110° verhältnismäßig schnell ab.

W. Kern (Mainz). Man nimmt für die Fadenmoleküle des Polystyrols in „guten" Lösungsmitteln eine mehr oder weniger gestreckte Gestalt, in „schlechten" Lösungsmitteln oder Lösungsmittel-Fällungsmittel-Gemischen geknäuelte Gestalt an. Wenn nun der Abbau durch Ultraschall mechanisch bedingt ist, könnte man erwarten, daß er in guten Lösungsmitteln leichter erfolgt als in schlechten. Liegen Untersuchungen in dieser Richtung, die von großem Wert für die Frage der Molekülgestalt sein könnten, schon vor?

H. Deuel (Zürich). Haben besonders schwache Bindungen eine beschleunigende Wirkung auf die Depolymerisation?

Schlußreferat G. Schmid (Stuttgart).

Zu Hunsmann: Die Vereinheitlichung der Dispersitätsgrade von dispergierten Teilchen ist sicher etwas ganz anderes als die Vereinheitlichung von Molekelgrößen.

Zu Wapler: Sobald man so hohe Frequenzen anwenden will, verfügt man versuchstechnisch nicht mehr über die genügenden Intensitäten. Mit unserem sehr intensiven, aber nicht so hochfrequenten Ultraschall konnten wir bis jetzt keine Wirkung auf die Molekelgröße von Blockpolymerisaten erzielen.

[17]) Umstätter, H., Koll. Z. **110**, 153 (1948).
[18]) Kiesskalt, S., Z. VDJ. **91**, 313 (1949).
[19]) Szalay, A., Z. phys. Chem. A. **164**, 243 (1933).
[20]) Vgl. dazu N. Sata, Koll. Z. **87**, 186 (1939); **88**, 182 (1939); S. Ono, Rev. Phys. Chem. Japan **14**, 25 (1940). J. J. Shukow und M. A. Chenoch, Chem. Zentralbl. **1950** I, 557.

Zu Lincke, Wir haben Polymethakrylsäuremethylester vor allem deshalb vorgezogen, weil dort die Bestimmung des Molekulargewichts fraktionierter Proben durch die eingehenden Versuche von Schulz und Dinglinger besonders gut möglich war.

Zu Kern: Versuche mit Polystyrol in Toluol als gutem und in Methyläthylketon als schlechtem Lösungsmittel sind von uns durchgeführt worden[11]). Sie ließen aber keinen nennenswerten Unterschied im angegebenen Sinn erkennen. Fast scheint es eher umgekehrt, daß nämlich die undurchspülten Knäuel etwas rascher, wenn auch schließlich nicht stärker abgebaut werden, als die von Schulz und Dinglinger besonders gut möglich war.

Zu Deuel: S. Brohult[21]) hat seinerzeit Hämocyaninmolekeln beschallt und mit der Ultrazentrifuge festgestellt, daß die Molekeln vorzugsweise in Stücke von $^1/_2$ und $^1/_8$ Größe zerfallen waren. Doch ist gerade diese Beobachtung in neuerer Zeit von C. J. Bradish[22]) angefochten worden, der auch bei Hämocyanin mit Ultraschall normalen Abbau ohne Vorzugsstellen des Bruchs in der Molekel fand und die andersartigen Ergebnisse Brohult's auf pH-Änderungen zurückführte.

[21]) Brohult, S. Nature (London) **140**, 805 (1937).

[22]) Bericht darüber vgl. G. Schmid in „Der Ultraschall in der Medizin" Bd. **2**, 10 (1950).

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz und den Forschungslaboratorien der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A. G., Radenthein/Kärnten

Die Kinetik der Alterung von aktivem Magnesiumoxyd*)

Von G. F. Hüttig

Nach Versuchen von F. Kahler und G. Meyenburg

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. September 1951)

Der Begriff der „Alterung" nimmt innerhalb der Kolloid-Wissenschaften eine zentrale Stellung ein und wird meist auf die zeitlichen Veränderungen von Gelen, allenfalls auch von Solen bezogen. Diese letztere Einschränkung entspricht dem historischen Werdegang der Kolloid-Wissenschaften, sie bedarf aber einer grundlegenden Verallgemeinerung. Fast bei allen Reaktionen (z. B. Ausfällung, thermische Zersetzung, Additionsvorgänge, etc.), bei welchen ein oder mehrere starre Stoffe entstehen, werden sich diese zunächst in energiereichen, allenfalls recht langlebigen Zuständen bilden, welche erst mit der Zeit unter Energieabgabe in den endgültigen, thermodynamisch stabilen Zustand übergehen. Die energiereichen Zustände, welche vor dem Erreichen des stabilen Zustandes durchschritten werden, bezeichnet man als „aktive" Zustände. Die Ursache der Aktivität ist durch einen im Vergleich zu dem stabilen Zustand höheren Dispersitätsgrad oder einen höheren Unordnungsgrad (= Kristallgitterunregelmäßigkeiten von verschiedenster Art und verschiedenstem Ausmaß) gegeben. Vom kinetischen Standpunkt aus ist die Alterung stets als die zeitlich letzte Phase der Bildungsreaktion des betreffenden festen Stoffes zu beschreiben. Der Verlauf der Alterung und insbesonders auch die Charakteristik der dabei durchschrittenen Zwischenzustände wird im hohen Maße abhängen von dem Reaktions-Typus, der für die Bildung des festen Stoffes gewählt wurde, dem dabei obwaltenden Umstand und dem Medium, innerhalb welchem der Vorgang stattfindet. Die Variation dieser Größen ermöglicht die präparative Erfassung einer Fülle von Zwischenzuständen, welche in ihrer ganzen Mannigfaltigkeit heute noch kaum übersehen, geschweige denn in Bezug auf ihre Gesetzesmäßigkeiten beschrieben werden kann.

Wenn nun auch eine systematische chemische Reaktionskinetik die Gesamtheit der Alterungsvorgänge auf die verschiedenen Reaktions-Typen aufteilen wird, in deren Gefolge die jeweils betrachteten Alterungs-Erscheinungen wahrgenommen werden, so kann es doch auch gewisse gemeinsame Alterungsmerkmale geben, welche eine zusätzliche Betrachtung unter gemeinsamen Gesichtspunkten rechtfertigen. Daß die bisher von der Forschung so sehr bevorzugten Gele und Sole mit ihren mannigfaltigen und komplizierten Wechselwirkungen zwischen Dispersionsmittel und dispergiertem Stoffe die einfachen Grundlagen der Alterungskinetik nicht in überlagerungsfreier Weise werden erkennen lassen, läßt sich

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951 in Köln a. Rh.

voraussehen. Günstigere Untersuchungsobjektive werden sicher dort vorliegen, wo ein praktisch aus einer einzigen Molekülgattung aufgebautes System im Verlaufe der Alterung einem grobdispersen, aus wohl geordneten Kristallen bestehenden, Zustand zustrebt.

Zu diesem Zweck haben wir uns aus einem natürlich vorkommenden möglichst reinem Magnesiumcarbonat durch thermische Zersetzung ($MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$) ein aktives Magnesiumoxyd hergestellt und dessen Übergang in den stabilen Zustand unter definierten äußeren Umständen studiert. Die Zersetzungstemperatur, bei welcher das als Ausgangsmaterial benützte aktive Magnesiumoxyd entstand, durfte einerseits nicht so hoch gewählt werden, daß nur noch ein Produkt von geringer Aktivität resultieren würde, andererseits aber auch nicht so niedrig, daß infolge eines zu langsamen Zersetzungsvorganges die einzelnen Anteile des entstehenden Magnesiumoxyds zu sehr verschiedenen Zeiten entstehen würden, so daß also ein Produkt der Untersuchung zugeführt werden würde, dessen verschiedene Anteile ein verschiedenes Alter besäßen. Als sinnvollste Kennzeichnung des Aktivitätszustandes muß man die „thermische Aktivität" = U cal ansehen, d. h. jene Energiemenge, welche 1 Mol des Stoffes von dem jeweils betrachteten Aktivitätsgrad an Gesamtenergie mehr besitzt, als die gleiche Menge des gleichen Stoffes im stabilen Zustand. Übrigens läßt sich voraussagen, daß bei den Alterungsvorgängen die „thermische Aktivität" kaum wesentlich verschieden sein kann, von der „thermodynamischen Aktivität" = A cal, worunter wir den Mehrgehalt an freier (in mechanische Arbeit umwandelbarer) Energie verstehen wollen. Die Verfolgung der Abnahme an gesamter Energie mit der Zeit erfolgte so, daß von Anteilen des unter definierten Umständen lagernden (alternden) Magnesiumoxyds zeitweilig die Auflösungswärmen bestimmt wurden. Da der hier interessierende Energie-Effekt nur als Differenz der beobachteten Auflösungswärmen auftritt, so mußte auf eine ausreichende exakte Messung der thermochemischen Daten besonderes Augenmerk gerichtet werden.

Mit der Untersuchung über die Entstehung und den energetischen und modellmäßigen Merkmalen von aktiven Magnesiumoxyden befassen sich unter anderem Arbeiten von R. Fricke und J. Lüke[1]), woselbst auch bereits einige orientierende Beobachtungen über die Alterungskinetik angestellt wurden, W. A. Roth[2]), E. Cremer und F. Gatt[3]), F. Kahler[4])[5]), G. F. Hüttig und H. Goerck[6]), F. Kiessewetter[7]), F. Mesaritsch[8]) und A. Vidmajer[9]).

Die bei der vorliegenden Arbeit verwendete Anordnung zur Messung von Lösungswärmen wurde von W. Treffner[10]) aufgestellt und erprobt, wobei auch für unsere Zwecke bereits wertvolle Vorarbeiten und Beobachtungen gemacht wurden. Da über diesen ganzen Fragenkomplex eine ausführliche Veröffentlichung der Versuchsanordnungen und Ergebnisse geplant ist, begnügen wir uns im Nachfolgenden mit der Angabe des prinzipiell Wichtigen.

Als Ausgangsmaterial für alle Versuche wurde ein Zillertaler Rohmagnesit von folgender Zusammensetzung verwendet: Glühverlust (CO_2): 50,6%, MgO: 45,5%, SiO_2: 1,8%, CaO: 0,8%, Fe_2O_3: 0,9%, Al_2O_3: 0,5%. Dieser in definierter Weise gepulverte und in einem Porzellanschiffchen ausgebreitete Magnesit wurde während 3 Stunden bei 550° C in einem mit NH_3 und H_2O versetzten Luftstrom von einem Gesamtdruck gleich 40 mm Hg gehalten. Nach F. Bischoff[11]) beschleunigt die Anwesenheit eines NH_3/H_2O-Gemisches die Zersetzungsgeschwindigkeit des $MgCO_3$ wesentlich; nach 1 Stunde waren bereits über 90% des CO_2 ausgetrieben, und nach 3 Stunden waren nur noch geringe Reste hievon im Bodenkörper enthalten. Das Auskühlen erfolgte in trockener Luft in einer Anzahl gut verschlossener Gefäße, von denen jedes so viel Substanz enthielt, als für den kalorimetrischen Versuch benötigt wurde. Das Anziehen von H_2O bzw. CO_2, das bei Zimmertemperatur recht rasch erfolgt, muß sorgfältig vermieden werden. Sämtliche mit dem

[1]) Fricke, R. und J. Lüke, Z. Elektrochem. **41**, 174 (1935).
[2]) Roth, W. A., Z. Elektrochem. **34**, 185 (1928).
[3]) Cremer, E. und F. Gatt, Radex-Rundschau **1949**, 257.
[4]) Kahler, F., Radex-Rundschau **1947**, 50.
[5]) Kahler, F., Radex-Rundschau **1948**, 102.
[6]) Hüttig, G. F. und H. Goerck, Z. anorg. allg. Chemie **231**, 249 (1937).
[7]) Kiessewetter, F., Diplom-Arbeit TH. Graz 1949.
[8]) Mesaritsch, F., Dissertation, Universität Graz 1949.
[9]) Vidmajer, A., Diplom-Arbeit TH. Graz 1950.
[10]) Treffner, W., Diplom-Arbeit TH. Graz 1949.
[11]) Bischoff, F. Radex-Rundschau **1949**, 8; **1950**, 141.

aktiven Magnesiumoxyd beschickten und nachher sofort gut verschlossenen Gefäße wurden zur Zeit τ = Null auf die konstante Alterungs-Temperatur = t° C gebracht. Nach bestimmten Zeiten (Stunden) wurde immer ein Gefäßpaar dem Ofen entnommen und der Inhalt des einen für die Bestimmung der Auflösungswärme, der Inhalt des anderen zur Bestimmung des (geringfügigen) Glühverlustes verwendet. Die Auflösung erfolgte in 11 proz. Salzsäure, welche sich innerhalb eines Alkohol-Expansionskalorimeters nach Schottky befand. Das Prinzip dieser Anordnung beruht darauf, daß die in dem Reaktionsraum entwickelte Wärme sich auf einen mit Alkohol gefüllten Mantelraum überträgt. Die Wärmeausdehnung bewirkt ein Ansteigen des Alkohols in einer Kapillare, und die Steighöhe ist ein Maß für die entwickelte Wärme. Für die Verunreinigungen bzw. den in Säure unlöslichen Anteil, sowie den Glühverlust, wurden rechnerische Korrekturen angebracht, doch sind diese von so geringfügiger Auswirkung, daß auf eine nähere Beschreibung derselben verzichtet werden kann. Um den Nullpunkt der Energiezählung zu erhalten, wurde auch die Lösungswärme eines hochgeglühten — also stabilen — Magnesiumoxyds bestimmt.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, wie sie sich durch Mittelwertsbildung aus mehreren voneinander nur wenig abweichenden Einzel-Beobachtungen ergibt, ist in der folgenden Tabelle mitgeteilt, wobei der U-Wert für τ = Null im Mittel 6210 cal = U_0 betrug.

Tabelle 1

t = 500°:	τ =	3	17		67 Stunden
	U =	5840	4990		4990 cal
t = 550°:	τ =	3	18		67 Stunden
	U =	4760	4040		3330 cal
t = 600°:	τ =	1	4	21	70 Stunden
	U =	4060	3630	2630	2200 cal
t = 650°:	τ =	0,5	3	18	67 Stunden
	U =	4400	3780	1150	0 cal

Trägt man diese Wertpaare in ein τ/U-Diagramm ein, so wird damit der Verlauf der Alterungs-Isothermen weitgehend eindeutig festgelegt. Die Übertragung einer solchen Zeichnung auf ein τ/(log U)-Diagramm ist in der Abb. 1 wiedergegeben.

Diesen Ergebnissen fügen wir die folgenden Erläuterungen an:

Dadurch, daß die thermische Zersetzung des Magnesiumkarbonates in einer geeigneten Gasatmosphäre erfolgte, war es möglich, aktive Magnesiumoxyd-Präparate mit einer thermischen Aktivität von etwa U = 6200 cal/Mol zu erhalten. Da die Zeit zwischen der Entstehung der ersten und letzten Anteile des Magnesiumoxyds relativ kurz war, so kann auch mit dem Vorliegen eines relativ physikalisch einheitlichen Präparates gerechnet werden.

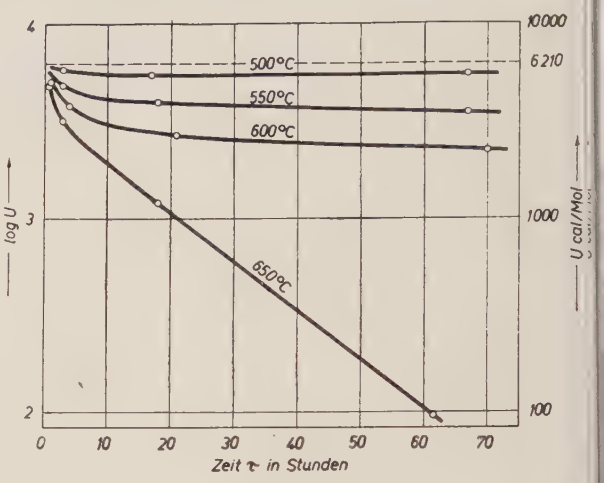


Abb. 1

Bei der Deutung der beobachteten Alterungs-Isothermen werden wir zweckmäßigerweise unterscheiden zwischen einem Alterungs-Ablauf, der unterhalb von etwa 650° stattfindet, und dem Alterungs-Ablauf, der bei 650° und wohl nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten auch oberhalb dieser Temperatur in Erscheinung tritt.

Die phänomenologischen Merkmale der unterhalb von etwa 650° stattfindenden Alterung sind die folgenden: Die thermische Aktivität zeigt in den ersten 5 bis 10 Stunden einen raschen Abfall, der zu einer verringerten, aber immerhin noch relativ hohen thermischen Aktivität U' führt, deren Wert sich in den nächsten 60 Stunden (und wohl auch darüber hinaus) nicht mehr sehr merklich ändert. Der Wert von U' ist temperaturabhängig, und zwar ist er um so höher, je niedriger die Alterungstemperatur (= t) gehalten wurde. U' beträgt bei 500° 89%, bei 550° 56% und bei 600° 35% von U_0. Eine geringfügige Extrapolation dieser Werte zeigt, daß etwa unterhalb 480° überhaupt keine merkliche Alterung zu erwarten ist. Drückt man diese Temperatur von 480°, von welcher an die Geschwindigkeit der Alterung „merklich" zu werden beginnt, in der bekannten Tammannschen Zählung in Bruchteilen (= α) der absoluten Schmelz-Temperatur aus, so ergibt sich α = (480 +

273)/(2642 + 273) = **0,26,** wobei der Wert von 2642 die Schmelztemperatur °C des MgO bedeutet. Das ist aber auch derjenige α-Wert, von welchem ab die „Selbst-Diffusion in der Oberfläche" beginnt, „merklich" zu werden[12]). Man wird also annehmen dürfen, daß bei den unterhalb 650° stattfindenden Alterungen die Ursache von der Oberflächen-Selbst-Diffusion ausgeht, und diese die hier obwaltende Gesetzmäßigkeit und den von der Alterung erfaßbaren Aktivitäts-Anteil bestimmt.

Die phänomenologischen Merkmale der bei 650° C (und wohl auch oberhalb) stattfindenden Alterungen sind die folgenden: Die thermische Aktivität zeigt etwa in den ersteren 5 Stunden einen raschen Abfall, um von da ab etwas langsamer nach einer e-Potenz abzusinken (Abbildung der Abbau-Isotherme in dem logarithmischen Diagramm als Gerade; vgl. Abb. 1). Die Temperatur von 650°, von welcher ab dieses neue Verhalten beobachtet wird, ergibt in der vorhin bereits angewendeten Temperaturzählung einen Wert $\alpha = (650 + 273)/(2642 + 273) = 0{,}32$. Das ist aber derjenige α-Wert, von dem ab die „Selbst-Diffusion im Kristallgitter" beginnt „merklich" zu werden. Man darf also annehmen, daß bei 650° nach einer kurzen Alterungs-Periode, an welcher vielleicht die Oberflächen-Diffusion noch maßgebend beteiligt ist, und welche (vielleicht durch eine Oberflächenlage) besonders aktive Stellen bevorzugt erfaßt, ein das ganze Kristallgitter gleichmäßig betreffender Alterungsvorgang einsetzt, der immer proportional der jeweils noch vorhandenen thermischen Aktivität ist. Man darf annehmen, daß das Temperatur-Inkrement dieses Alterungsverlaufes und dasjenige der Gitter-Selbstdiffusion identisch sind. Wahrscheinlich wandelt sich der im vorigen Absatz umschriebene Wert von U' nach einer gleichen Funktion gegen U_0, nur erfolgt bei diesen tieferen Temperaturen ein solcher Vorgang (entsprechend seinem hohen Temperaturinkrement) nur noch mit einer sehr geringen Geschwindigkeit. — Die vorhin für bestimmte Bereiche als gültig erkannte e-Funktion steht im Einklang mit Beobachtungen von F. Mesaritsch (loc. cit.).

[12]) Hüttig, G. F., Handbuch der Katalyse, VI. 390 f., 421 f. (Wien 1943).

Zusammenfassung

Durch Erhitzen von $MgCO_3$ bei tiefen Temperaturen wird ein aktives MgO hergestellt und dann dessen Alterungsverlauf bei verschieden hohen, konstanten Temperaturen bestimmt. Das Maß für die Alterung ist die Abnahme der Energie. Unterhalb 480° ist keine merkliche Alterung feststellbar, bei Temperaturen, welche zwischen 480 und 600° liegen, werden von der Alterung nur die Oberflächenschichten erfaßt, bei Temperaturen von 650° erfolgt eine gleichmäßige Alterung im Kristallgitter, die nach einer e-Potenz abklingt.

Diskussionsbemerkungen:

Böhner (Mannheim). Ähnlich dem MgO ist das Fe_2O_3; ist die Absorption von cm-Wellen eine Funktion der Teilchenoberfläche oder des ganzen Teilchens?

Römer (Florenz). Bestehen Zusammenhänge zwischen Oberflächen- und Gitterdiffusion?

R. Mittag (München). Alterungsuntersuchungen an MgO, bei denen die Kinetik der Alterung mit Hilfe selektiver Adsorptionsmessungen (Adsorption von m-Dinitrobenzol an MgO) verfolgt wurde, ergaben, daß bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen als 500° eine Alterung des MgO nach einer Reaktion erster Ordnung erfolgt. Inwieweit diese Oberflächenalterung — und nur diese ist ja durch Adsorptionsmessung zugänglich — später zum Stillstand kommt, wurde wegen der hierzu notwendigen wesentlich längeren Zeiten nicht ermittelt.

Hack (Dortmund). Die Diskrepanz erklärt sich durch die kurze Beobachtungszeit von Hüttig. Dieser Abfall zeigt sich ja auch in den Kurven von Hüttig.

Schlußreferat: H. Hüttig (Graz).

Die Reflexion elektromagnetischer Wellen erfolgt an Oberflächen, hingegen ist an der Absorption die gesamte Materie beteiligt.

Nach Tammann beginnt bei Metallen die Gitter-Selbst-Diffusion bei der Temperatur $0{,}33 \cdot T_F = T_Z$ „merklich" zu werden, wobei T_F die Schmelz-Temperatur in absoluter Zählung bedeutet. Nach unseren Erfahrungen wird die Oberflächen-Selbst-Diffusion bei der Temperatur $T'_Z = 0{,}59\, T_Z$ merklich. Die Geschwindigkeit beider Vorgänge wird durch die Aktivierungswärmen q bzw. q' bestimmt. Zwischen (q — q') und der Oberflächenenergie scheint eine nahe Beziehung zu bestehen. Diese Problematik ist behandelt in meinem Beitrag in dem von G. M. Schwab herausgegebenen Handbuch der Katalyse Band VI. S. 390 ff. (Wien 1943).

Die kinetischen Konstanten gehören zu den äußerst strukturempfindlichen Eigenschaften der festen Materie und müssen daher bei Materialien verschiedener Herkunft, Vorgeschichte und Art und Ausmaß der Verunreinigungen zahlenmäßig sehr verschieden sein. Wir beabsichtigen die gleichen Untersuchungen, wie sie vorgetragen wurden, auch an künstlich hergestelltem $MgCO_3$ vorzunehmen.

Es ist richtig, daß man bei tieferen Temperaturen und längeren Beobachtungszeiten, wenn auch vielleicht nicht identische, so doch ähnliche Alterungs-Effekte erzielen kann wie bei hohen Temperaturen mit kürzeren Beobachtungszeiten.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

Organische Derivate von Tonmineralien*)

Von H. Deuel

(Eingegangen am 30.September 1951)

1. Allgemeines über Tonmineralien

Der kristalline Aufbau der Tonmineralien[1]) ist durch Röntgenuntersuchungen weitgehend aufgeklärt worden. Die meisten dieser Mineralien besitzen Schichtebenengitter, gehören also zum Glimmertypus. Sie sind, entsprechend ihrer Bildung in Gegenwart von Wasser, reich an Hydroxylgruppen. Man hat angenommen, daß diese leicht deformierbaren Gruppen die Ausbildung von Schichtebenen begünstigen. Charakteristisch für die Tonmineralien sind die Si-Tetraederschichten [$Si_2O_3(OH)_2$], die erst durch die kovalente Bindung an Oktaederschichten (Sauerstoffbrücken) stabilisiert sind. Als Oktaederschichten dienen diejenigen des Hydrargillits [$Al_2(OH)_6$] oder des Brucits [$Mg_3(OH)_6$]. Beim Kaolinit ist jeweils eine Tetraeder- an eine Oktaederschicht fixiert, beim Montmorillonit trägt eine Oktaederschicht beidseitig je eine Schicht von Si-Tetraedern. Im Kristall wird eine mehr oder weniger große Zahl von Doppel- bzw. Dreifachschichten durch Nebenvalenzkräfte zusammengehalten.

Nach den klassischen Untersuchungen von Hofmann, Endell und Wilm[2]) sind diese Kräfte beim Montmorillonit relativ schwach; er besitzt ein quellbares Schichtebenengitter mit ausgedehnten, zugänglichen inneren Oberflächen. Man hat Vorschläge für etwas abgeänderte Strukturen gemacht, vor allem um einen erhöhten Hydroxylgehalt zu erklären. Die Montmorillonit-Strukturen von Edelman und Favejee[3]) und McConnell[4]) sind jedoch nicht bewiesen.

Bei den Tonkriställchen scheinen nun Unregelmäßigkeiten und Fehlstellen im Gitter die Regel und nicht die Ausnahme zu bilden. Zunächst sind die einzelnen Kriställchen — wohl wegen ungünstiger Bedingungen während des Wachstums — winzig, gewöhnlich von kolloider Dimension. Es sind daher große, reaktionsfähige Oberflächen vorhanden, deren genaue Kenntnis (Oberflächenkonstitution) zum Verständnis der Eigenschaften der Tonmineralien wesentlich ist. Der Chemismus kann von einer Schichtebene zur anderen in einem Kriställchen variieren; selbst innerhalb einer Schicht sind Fremdatome und Lücken anzunehmen. Die Schichtebenen sind nicht genau regelmäßig übereinander angeordnet, sie können zudem durch verschieden dicke Wasserschichten voneinander getrennt sein. (Es wäre denkbar, daß auch amorphe Bereiche vorhanden sind. Die Gegenwart fremder Silikate ist in vielen Fällen durchaus möglich.) — Es ist daher verständlich, daß es zwischen den verschiedenen Typen von Tonmineralien zahlreiche Übergänge gibt.

Niggli[5]) schreibt: „Eine strenge Klassifikation und Abgrenzung dieser Mineralarten ist aber sehr wahrscheinlich nicht nur heute noch nicht möglich, sondern prinzipiell undurchführbar, da alles unter dem Begriff des Werdens, Aufbauens und Ineinanderübergehens verschiedener Schichtpaketkonfigurationen betrachtet werden muß. Die Chemie der Tonmineralien ist eine Reaktionschemie mit gewissen End- und Haltepunkten."

Der saure Charakter[6]) und das damit zusammenhängende Kationenaustauschvermögen[7]) der Tonmineralien sind aus ihrer Konstitution noch weitgehend unverständlich.

Marshall[8]) und van der Meulen[9]) stellten die Hypothese auf, daß der iso-

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. und 30. September 1951.

[1]) Zusammenfassungen: J. E. Gieseking, Adv. Agronomy **1**, 159 (1949); C. E. Marshall, The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals. (New York 1949); H. Deuel, Schweiz. Landw. Mh. **28**, 392 (1950); C. D. Jeffries, in D. E. H. Frear, Agr. Chem. **1**, 745 (1950); G. W. Brindley (Herausgeber), X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals (London 1951); K. Jasmund, Die silikatischen Tonminerale. Monographie Nr. 60 zur Angew. Chemie (Weinheim 1951).

[2]) Hofmann, U., K. Endell u. D. Wilm, Z. Kristall. A. **86**, 340 (1933).

[3]) Edelman, C. H. u. J. C. L. Favejee, Z. Kristall. A. **102**, 417 (1940); C. H. Edelman, Verres et Silicates **12** (Supl.) 3 (1947).

[4]) McConnell, D., Amer. Mineral. **35**, 166 (1950).

[5]) Niggli, P., Erdbaukurs der Eidg. Techn. Hochschule (Zürich 1938).

[6]) Bradfield, R., J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2669 (1923); H. Jenny, J. Colloid Sci. **1**, 33 (1946).

[7]) vgl. W. P. Kelley, Cation Exchange in Soils (New York 1948); H. Deuel u. F. Hostettler, Experientia **6**, 445 (1950).

[8]) Marshall, C. E., Z. Kristall. A. **91**, 433 (1935).

[9]) Van der Meulen, J. B., Rec. trav. chim. Pays-Bas **54**, 107 (1935).

morphe Ersatz von Kationen höherer durch solche niedrigerer Wertigkeit dafür verantwortlich zu machen ist. So kann z. B. in der Tetraederschicht Al^{+3} anstelle von Si^{+4} oder in der Oktaederschicht Fe^{+2} anstelle von Al^{+3} treten. Dadurch entsteht eine negative Aufladung des Kristallgitters, die zu ihrer Kompensation positiver Gegenionen bedarf. Marshall[10]) meint selbst, daß diese Interpretation noch etwas spekulativen Charakter besitzt. Die Strukturformeln von Ross und Hendricks[11]), die den Kationenaustausch erklären sollen, sind mit Recht kritisiert worden[12]). Neben dem isomorphen Ersatz dürften außerdem Si-OH-Gruppen — nicht nur an Bruchstellen des Randes, sondern auch an Fehlstellen in den Tetraederschichten — die Azidität der Tonmineralien bedingen. Si-OH- bzw. Si-O $(^-)$ Me $(^+)$-Gruppen sind wiederholt postuliert[13]) worden. Die Azidität einer Si-OH-Gruppe kann sicher durch geeignete benachbarte Atomgruppen bedeutend verstärkt werden. Es ist bekannt, daß polymere Kieselsäure, die wohl sicher Si-OH-Gruppen besitzt, ziemlich stark dissoziiert sein kann[14]).

Zur Konstitutionsermittlung der äußeren und inneren Oberflächen sollten möglichst viele verschiedene Methoden herangezogen werden. (Titration, Infrarotabsorption, Elektronenbeugung, Differentialthermoanalyse usw.). Die Herstellung von organischen Tonderivaten scheint eine zusätzliche Methode zu sein. Sie gestattet, Si-OH-Gruppen nachzuweisen und ev. quantitativ zu bestimmen. Es gelingt, von Tonmineralien ähnlich wie von anderen organischen (Zellulose) oder anorganischen (Siloxen[15])) Hochpolymeren Derivate zu gewinnen. Die Ergebnisse der silicium-organischen Chemie[16]) sind bei der Herstellung von Tonderivaten von großem Nutzen. Besonders die reaktionsfähigen, niedermolekularen Silanole sind brauchbare Modelle für die Tonmineralien. Bei den zu besprechenden Tonderivaten handelt es sich um kovalente Verbindungen mit Si-C, Si-O-C und ähnlichen Bindungen. Tonsalze mit organischen Gegenkationen[17]), die vor allem ungerichtet elektrostatisch fixiert sind, und Adsorptionskomplexe zwischen Tonmineralien und polaren organischen Molekülen[18]) sollen nicht behandelt werden.

2. Gewinnung organischer Derivate von Tonmineralien

Bisher wurden vor allem Derivate des Montmorillonits gewonnen. Es lassen sich jedoch auch Reaktionen an Kaolinit, Halloysit, Illit, Attapulgit, synthetischen, amorphen Alumosilikaten, Silikagel usw. durchführen. Die Formulierung der Reaktionen kann nach neueren Anschauungen der organischen und silicium-organischen Chemie[19]) erfolgen. Die Umsetzungen an den angenommenen Si-OH-Gruppen des Tonminerals sollen im folgenden in elektrophile und nukleophile Substitutionen eingeteilt werden. Bei der ersteren können Derivate mit Si-O-C-Bindungen gewonnen werden. Nukleophile Reagenzien gestatten zudem, Derivate mit Si-C-Bindungen herzustellen. Es ist dabei in Betracht zu ziehen, daß Si elektropositiver als C ist. Si ist außerdem größer als C; es kann die Koordinationszahl 6 besitzen und ist deshalb in Bindung mit vier einwertigen Atomgruppen relativ leicht zugänglich.

Folgende elektrophile Substitutionen sind bisher studiert worden. Als erster hat Ber-

[10]) Marshall, C. E., The Colloid Chemistry of Silicate Minerals (New York 1949). 118.

[11]) Ross, C. S. u. S. B. Hendricks, U.S. Geol. Surv., Prof. Paper **205 B** (1945).

[12]) Kelley, W. P., Amer. Mineral. **30,** 1 (1945); K. Jasmund, Die silikatischen Tonminerale. (Weinheim 1951).

[13]) z. B. W. P. Kelley u. H. Jenny, Soil Sci. **41,** 367 (1936); C. H. Edelman u. J. C. L. Favejee, Z. Kristall. A. **102,** 417 (1940); E. Forslind, Clay Min. Bull. No. **1,** 34 (1947); McConnell, Amer. Mineral. **35,** 166 (1950); E. A. Hauser, D. S. Le Beau u. P. P. Pevear, J. Phys. Colloid Chem. **55,** 68 (1951); V. Caglioti u. A. Baroni, Chimica e l'Industria **22,** 139 (1940).

[14]) Pauli, W. u. E. Valkó, Kolloid-Z. **36,** 334 (1925); A. Lottermoser u. H. J. Kiehn, Kolloid-Beih. **35,** 123 (1932); A. J. Rabinowitsch u. E. Laskin, Z. phys. Chem. **134,** 387 (1928); W. D. Treadwell u. W. König, Helv. chim. **16,** 54 (1933).

[15]) Kautsky, H., Kolloid-Z. **102,** 1 (1943); H. Kautsky u. E. Daubach, Z. Naturforsch. **5 b,** 443 (1950).

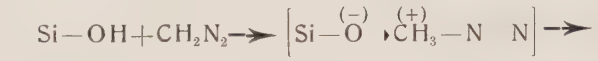
[16]) Zusammenfassungen: F. S. Kipping, Proc. Roy. Soc. **159 A,** 139 (1937); E. Krause u. A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen (Berlin 1937); E. G. Rochow, An Introduction to the Chemistry of the Silicones (New York 1946); C. A. Burkhard et al., Chem. Reviews **41,** 97 (1947); H. W. Kohlschütter, Fortschr. chem. Forsch. **1,** 1 (1949); H. W. Post, Silicones and other Organic Silicon Compounds (New York 1949).

[17]) z. B. J. W. Jordan, J. Phys. Colloid Chem. **53,** 294 (1949).

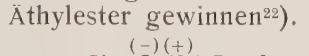
[18]) z. B. H. Erbring u. a., Kolloid-Z. **103,** 126 (1943); D. M. C. MacEwan, Nature **154,** 577 (1944); W. F. Bradley, J. Amer. Chem. Soc. **67,** 975 (1945).

[19]) M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry (Oxford 1949); W. Gerrard, Chem. and Ind. **1951,** 463.

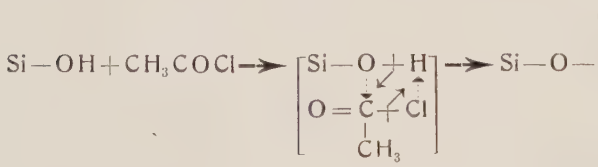
ger[20]) aus H-Montmorillonit mit Diazomethan Methoxyderivate (Methylester) dargestellt. (In den folgenden Reaktionsgleichungen sind die drei unbeteiligten Valenzen des Si weggelassen.)



Bart und Gusman[21]) synthetisierten Äthyl- und polymerisierbaren Allylester durch Einwirkung von Äthyl- bzw. Allyljodid auf K-Montmorillonit. Wir konnten auf gleichem Wege in Äther bei 40° C Methyl- und Äthylester gewinnen[22]).

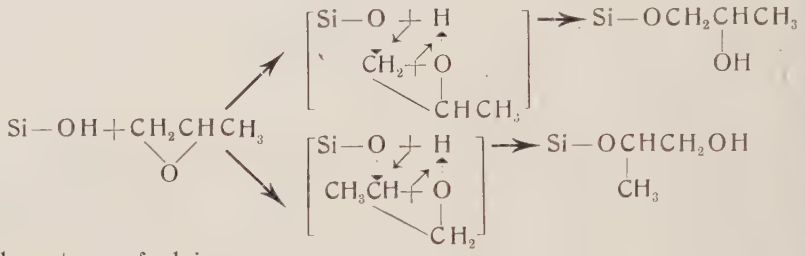


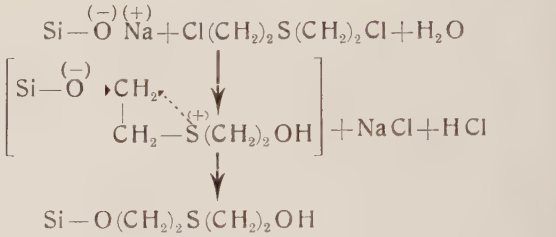
Gieseking[23]) beschrieb die Darstellung von Azetylmontmorillonit mit Hilfe von Azetylchlorid oder Azetanhydrid. Uns gelang die analoge Reaktion mit Benzoylchlorid.



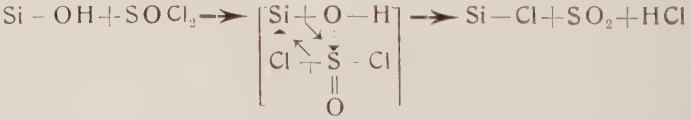
Methylchlorsilane reagieren leicht mit Tonmineralien[24]).

Einige reaktionsfähige Verbindungen (Giftgase, mutationsauslösende Verbindungen usw.) bilden selbst in Gegenwart von Wasser mit Tonmineralien Derivate. So reagieren Epoxyde und Senfgas[25]) unter Esterbildung mit Tonmineralien, ganz ähnlich wie mit nieder- oder hochmolekularen organischen Säuren. Das Senfgasmolekül ist bifunktionell und kann ev. mit zwei Si-OH-Gruppen reagieren.





Als nukleophile Reaktion ist der Ersatz des am Si gebundenen OH^{-} durch $Cl^{(-)}$ mit Hilfe von Thionylchlorid anzusprechen. So läßt sich leicht aus H- oder Na-Montmorillonit das reaktionsfähige Chlorid gewinnen.



Montmorillonitchlorid[26]) ist zur Synthese einer größeren Anzahl organischer Derivate geeignet. Bei den Reaktionsprodukten mit Alkoholen oder Aminen befindet sich noch ein Heteroatom zwischen dem Si und C.

[20]) Berger, G., Chem. Weekblad, **38**, 42 (1941); C. r. Conférence de Pédologie Méditerranéenne (Alger-Montpellier 1947), 119.

[21]) Bart, R. u. S. Gusman, Diss., Chem. Eng. Dept., Mass. Inst. Technol. (Cambridge, Mass. 1946); zit. bei E. A. Hauser, in J. Alexander, Colloid Chem. **7**, 431 (New York 1950).

[22]) Deuel, H., Clay Min. Bull. (im Druck).

[23]) Gieseking, J. E., Adv. Agronomy **1**, 187 (1949); Fourth Internat. Congress Soil Science **4**, 53 (1950); W. F. Spencer und J. E. Gieseking, New York Meeting, Amer. Chem. Soc., Division Colloid Chem. (1951).

[24]) Rochow, E. G., An Introduction to the Chemistry of the Silicones (New York 1946) 87; H. Deuel, Clay Min. Bull. (im Druck); A. P. Kreshkov, ref. Chem. Abstr. **45**, 1507 (1951).

[25]) Deuel, H., G. Huber u. R. Iberg, Helv. chim. **33**, 1229 (1950).

[26]) Deuel, H., G. Huber u. R. Iberg, Helv. chim. **33**, 1229 (1950); H. Deuel u. G. Huber, Helv. chim. **34**, 1697 (1951); H. Deuel, Vortrag am 27. April 1951, Rothamsted Exper. St., vgl. R. C. Mackenzie, Nature **168**, 107 (1951); W. F. Spencer u. J. E. Gieseking, New York Meeting, Amer. Chem. Soc. (1951).

$$Si-Cl+C_2H_5OH \rightarrow Si\ OC_2H_5+HCl$$
$$Si-Cl+NH_2R \rightarrow Si-NHR+HCl$$

Aus dem Montmorillonitchlorid lassen sich mit Hilfe der Reaktionen nach Grignard oder Friedel-Crafts Derivate mit Si-C-Bindungen gewinnen. (Äthyl- und Phenylmontmorillonit.)

$$Si-Cl+C_2H_5MgJ \rightarrow \left[\begin{array}{c} Si+Cl \\ C_2H_5+MgJ \end{array}\right] \rightarrow Si-C_2H_5+MgClJ$$

$$Si-Cl+AlCl_3+C_6H_6 \rightarrow \left[Si \leftarrow \bigcirc^{(+)} + AlCl_4^{(-)}\right] \rightarrow Si-C_6H_5+AlCl_3+HCl$$

Bei den Umsetzungen an den Oberflächen des Tongitters ist stets auch eine Sprengung desselben in Betracht zu ziehen, ev. mit Grignard-Reagens

$$Si-O-Si+C_2H_5^{(-)} \rightarrow Si + Si(C_2H_5)(O^{(-)})$$

oder bei der Friedel-Crafts-Reaktion

$$Si-O-Si+AlCl_3 \rightarrow Si-\overset{(-)}{O}-AlCl_3+Si^{(+)}$$

3. Charakterisierung und Eigenschaften organischer Derivate von Tonmineralien

Die besprochenen Tonderivate lassen sich nach den Methoden der organischen Chemie charakterisieren. So wurden C-, N- und S-Bestimmungen ausgeführt, Methoxylgruppen nach Zeisel bestimmt und Oxyäthylester mit Lauge verseift und das abgespaltene Glykol mit Perjodsäure nach Malaprade ermittelt. Der aktive Wasserstoff von Si-OH-Gruppen läßt sich nach Zerewitinoff[27]) bestimmen.

$$Si-OH+CH_3MgJ \rightarrow Si-OMgJ+CH_4\uparrow$$

Das Tonpräparat muß hier natürlich sehr gut getrocknet werden. Unsere Derivate zeigten deutlich geringere Mengen an aktivem Wasserstoff als das Ausgangspräparat. Man hat vorgeschlagen, den Wassergehalt von Tonmineralien mit dem Karl-Fischer-Reagens zu bestimmen[28]). Bei direkter Einwirkung dieses Reagenses auf Silanole haben Gilman und Miller[29]) folgende Reaktion beobachtet:

$$Si-OH+J_2+SO_2+2CH_3OH \rightarrow Si-OCH_3+2HJ+CH_3HSO_4$$

Auf diesem Wege können ev. die Si-OH von wasserfreiem H-Ton titriert werden.

Es gelang uns, mit Hilfe des Karl-Fischer-Reagenses Methoxyderivate des Montmorillonites zu gewinnen.

An den organischen Derivaten der Tonmineralien sind noch eingehendere Röntgenuntersuchungen auszuführen. Die innersten Interferenzen zeigen teils, daß der Abstand zwischen den Dreifachschichten des Montmorillonites vergrößert ist. Es treten auch neue Interferenzen auf. Man darf wohl vermuten, daß die Umsetzungen beim Montmorillonit zwischen den Schichten stattfinden können. Wertvoll dürfte sein, die Infrarotabsorption, die bei Tonmineralien wiederholt gemessen wurde[30]), zu bestimmen. Man darf bei den Derivaten eine verminderte Absorption bei 2,75 μ wegen der Abnahme der freien Hydroxylgruppen erwarten.

Die Titrationsazidität und die Umtauschkapazität für Kationen nehmen bei der Einführung organischer Gruppen stets ab. In vielen Fällen zeigte sich, daß zwischen der Abnahme der Umtauschkapazität und der Anzahl eingeführter organischer Gruppen Äquivalenz herrscht. Bei der Friedel-Crafts-Reaktion wurden jedoch — wohl wegen partieller Zerstörung des Gitters — bedeutend mehr Phenylgruppen festgestellt. Es wäre auch möglich, daß sehr schwach dissoziierte SiOH-Gruppen, die sich am Ionenumtausch nicht beteiligen, Umsetzungen eingehen. Bemerkenswert ist, daß die Derivate fast stets noch etwas sauer sind. (Eine Ausnahme machte nur der nach Berger mit Diazomethan gewonnene Methylester). Die Abnahme der Umtauschkapazität des Montmorillonites variierte bei den verschiedenen Reaktionen vorzugsweise zwischen 70 und 89%. Vermahlener Kaolinit und syntheti-

[27]) Sauer, R. O., J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

[28]) vgl. C. R. Mackenzie, Nature **168**, 107 (1951).

[29]) Gilman, H. u. L. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2367 (1951).

[30]) Buswell, A. M. et al., J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2603 (1937); E. A. Hauser u. D. S. Le Beau, J. Phys. Chem. **42**, 961 (1938); A. M. Buswell u. B. F. Dudenbostel, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2554 (1941); J. H. Hunt et al., Anal. Chem. **22**, 1478 (1950); W. D. Keller u. E. E. Pickett, Amer. J. Sci. **248**, 264 (1950); E. A. Hauser et al., J. Phys. Colloid Chem. **55**, 68 (1951).

sche, amorphe Alumosilikate mit sehr hohem SiO_2/Al_2O_3-Verhältnis ergaben mit Propylenoxyd fast vollständig neutrale Ester. Diese Abnahmen der Umtauschkapazität weisen wohl darauf hin, daß das Austauschvermögen für Kationen teils auf Si-OH oder $Si\text{-}O^{(-)}Me^{(+)}$ zurückzuführen ist. Vielleicht beruhen die nicht-derivatbildenden sauren Gruppen der Tonmineralien auf isomorphem Ersatz.

Die Stabilität der verschiedenen Derivate variiert in weiten Grenzen. — Montmorillonitchlorid wird bereits von Wasser ziemlich rasch hydrolysiert. Dabei wird H-Montmorillonit und HCl gebildet. Wahrscheinlich lassen sich jedoch am Al der Tonmineralien sitzende OH nicht durch Cl ersetzen. Gibbsit, $Al_2O_3 \cdot H_2O$, reagierte z. B. nicht mit Thionylchlorid. — Die Montmorillonitester sind gegenüber Wasser bedeutend stabiler als Ester der Orthokieselsäure[31]). Ev. sind bei den Tonderivaten die Si-O-C-Bindungen schwerer zugänglich. Die lufttrockenen Tonester zeigen nach einigen Wochen bis Monaten eine deutliche Verseifung. In Wasser erfolgt die Hydrolyse etwas rascher. Durch Säuren oder Laugen wird dieser Vorgang stark beschleunigt. In 0,1-n. NaOH wird der Äthylester bei Zimmertemperatur in etwa 15 Stunden völlig verseift; bei 100° C ist die Verseifung bereits nach 10 Minuten beendet. — Es ist bei diesen Untersuchungen zu berücksichtigen, daß die Tonmineralien bereits durch Säuren und Laugen angegriffen werden. Bei Zimmertemperatur zeigte Montmorillonit in 0,1-n. HCl eine geringe Abnahme und in 0,1-n. NaOH eine geringe Zunahme der Umtauschkapazität. — Die Tonester sind umso stabiler, je größer die Estergruppe ist. Qualitativ konnte folgende Reihenfolge beobachtet werden:

$$-OCH_3 < -OCH_2CH_2OH < -O(CH_2)_2S(CH_2)_2OH$$

Die Äthyl- und Phenyl-Montmorillonite, die Si-C-Bindungen besitzen, erwiesen sich als sehr resistent gegenüber Wasser, Säure und Lauge.

Die dargestellten organischen Derivate des Montmorillonits sind nicht mehr wie das Ausgangsmineral in Wasser dispergierbar. Sie erwiesen sich alle als recht hydrophob. Die mit Epoxyden, Senfgas und über das Montmorillonitchlorid gewonnenen Ester quellen etwas in Äthanol und Benzol. Die mit Hilfe von Alkyljodid gewonnenen Ester zeigten sehr gute Quell- und Dispergierbarkeit in Äther und Dioxan. Das Äthylderivat (Grignard) quoll etwas in Äthanol und Benzol, das Phenylderivat (Friedel-Crafts) quoll in Äthanol und Äther kaum, bildete jedoch mit Benzol eine fadenziehende Masse. — Diese Hydrophobie und auch andere Eigenschaften der gewonnenen Tonderivate können durch eine bloße Adsorption polarer organischer Moleküle nicht erklärt werden. — Die Montmorillonitderivate zeigen mit Benzidin und Phenylendiamin noch Blau- bzw. Violettfärbung[32]). Die fixierten organischen Gruppen blockieren sicher nur einen Teil der gesamten Oberfläche.

An den mitgeteilten Untersuchungen waren Herr Dr. G. Huber, Herr dipl. Forsting. R. Iberg und Fräulein dipl. sc. nat. P. Miglioretto beteiligt. Herr Dr. W. Epprecht, Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, hat in verdankenswerter Weise Röntgenanalysen ausgeführt. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der Arbeitungsbeschaffungskredite der Schweiz. Eidgenossenschaft ermöglicht, für die ich bestens danke.

4. Schlußbetrachtung

Bisher hat man erst eine geringe Anzahl organischer Derivate von Tonmineralien hergestellt. Sicher lassen sich noch zahlreiche andere organische Gruppen an den Oberflächen der Tonmineralien kovalent fixieren. Von Interesse wird dabei sein, verschiedene, gut charakterisierte Mineralien zu verwenden. Die Analyse der organischen Derivate soll nach möglichst vielen Methoden erfolgen. Zur Aufklärung der Oberflächenkonstitution der Tonmineralien dürfte die Gewinnung von Derivaten einen gewissen Aufschluß geben. Die quantitative Bestimmung von Si-OH-Gruppen kann vielleicht auf diesem Wege erfolgen. Mit organischen Reagenzien kann zudem ein partieller Abbau des Kristallgitters vorgenommen werden. Die organischen Derivate verschiedener Tonmineralien verhalten sich verschieden gegenüber Flüssigkeiten. Dies ermöglicht eventuell die Trennung eines Tongemisches in die einzelnen Komponenten. Aber auch die Tonderivate an sich bieten wegen ihrer bemerkenswerten Eigenschaften Interesse und können vielleicht technische Bedeutung (in der Kautschuk-, Ölindustrie usw.) erlangen. — Das Studium

[31]) Aelion, R. et al., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5369 (1950); Proc. Internat. Colloq. Macromolecules **1950**, 118.

[32]) z. B. S. B. Hendricks u. L. T. Alexander, J. Amer. Soc. Agron. **32**, 455 (1940).

organischer Derivate von Ton- und anderen Mineralien stellt ein weites, anregendes Arbeitsgebiet dar.

Diskussionsbemerkungen:

v. Engelhardt (Hannover). Ich möchte Herrn Deuel fragen, ob organische Tonmineralderivate hergestellt wurden, die gegen Wasser stabil und einigermaßen hydrophil sind, so daß man sie in Wasser suspendieren kann. Möglicherweise käme man auf diesem Wege zu Tonsuspensionen, die gegen Flockung durch Elektrolyte stabiler sind als die gewöhnlichen Ton-Wassersysteme.

U. Hofmann (Darmstadt). Zu dem hochinteressanten, reichen Material, das Herr Deuel uns brachte, möchte ich zur Ergänzung auf die Möglichkeit hinweisen, die gleichen Reaktionen an den zentimetergroßen Kristallblättchen von Batavit oder Vermikulit durchzuführen, die sicherer erkennen lassen, wieweit durch die Vorbehandlung, z. B. den Austausch der Kationen gegen H-Ionen, das ursprüngliche Kristallgitter geschädigt wurde. Batavit wie Vermikulit besitzen innerstallines Quellvermögen und etwa 150 moal austauschfähige Kationen pro 100 g.

Schlußreferat: H. Deuel (Zürich).
Wenn die eingeführten organischen Gruppen genügend hydrophil sind, wäre es wahrscheinlich möglich, in Wasser dispergierbare Derivate herzustellen. Dies wurde jedoch bisher nicht versucht. — Es würde sicher lohnend sein, Experimente mit Batavit und Vermikulit anzustellen. Ich bin für diese Anregungen dankbar.

Aus dem Institut für Silikat-Chemie der Jugoslavischen Akademie der Wissenschaften in Zagreb

Struktur und Synthese der Halloysite*)

Von M. Karšulin und V. Stubičan

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 8. September 1951)

Das Problem der Struktur und der Entstehung der Halloysit-Minerale ist eines der anziehendsten und interessantesten der modernen Tonmineralforschung. Der 1826 von P. Berthier[1]) entdeckte Halloysit wurde zunächst als amorph betrachtet und erst 1934 stellten U. Hofman, K. Endell und D. Wilm[2]), sowie C. S. Ross und P. F. Kerr[3]) röntgenographisch die kristalline Struktur des Halloysits fest. Die chemische Analyse ergab die Brutto-Formel des Halloysits zu $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O + 2\,H_2O$, jedoch auf Grund der Erkenntnisse der Silikat-Strukturforschung wird die Zusammensetzung des Halloysits richtiger ausgedrückt durch die Formel $(OH)_4\,Al_2Si_2O_5 \cdot 2\,H_2O$. Beim Erwärmen des Halloysits treten bereits von 50° C an 2 Mol Wasser aus dem Halloysit-Gitter und der Halloysit geht dabei in den Metahalloysit über, dessen Zusammensetzung $(OH)_4\,Al_2Si_2O_5$ der des Kaolinits entspricht, dessen Gitterbau jedoch von dem des Kaolinits wesentlich verschieden ist. Die Irreversibilität des Austrittes von 2 Mol Wasser aus dem Halloysit veranlaßte 1935 M. Mehmel[4]) zur Aufstellung einer Struktur des Halloysits, wonach dessen Gitter aus je einer Aluminiumhydroxyd-Schicht $[Al(OH)_6]$ und einer Siliziumoxydhydrat-Schicht $[Si(O,OH)_4]$ gebildet wird. Die Schichten sind über die Hydroxyle verbunden, und infolge des Wasseraustritts geht diese Bindung in eine stabilere über, entsprechend der Irreversibilität der Abgabe von 2 Mol Wasser. Da jedoch die sehr leicht erfolgende Entwässerung des Halloysits nicht den energetischen Verhältnissen der OH-Bindung entspricht, lehnte S. B. Hendricks[5]) den Strukturvorschlag von M. Mehmel ab und stellte eine neue Struktur des Halloysits auf. Nach S. B. Hendricks ist der Elementarkörper des Halloysits aus kaolinitartigen Silikatschichten aufgebaut, jedoch zum Unterschied von Kaolinit befinden sich zwischen diesen Silikatschichten Lagen von Wassermolekülen. Aus der auf Abb. 1 wiedergegebenen Struktur des Halloysits nach S. B. Hendricks ist ersichtlich, daß die einzelnen Silikatschichten (mit $a = 5{,}14$ Å und $b = 8{,}93$ Å) durch eine Lage von 4 Wasser-Molekülen getrennt sind, wodurch ein Basisabstand von $d = 10$ Å zustande kommt. Bei der durch gelindes Erwärmen bedingten Verdrängung der Wassermoleküle wird der Basisabstand auf $d = 7{,}4$ Å verringert und erreicht somit nicht den Basisabstand des Kaolinitkörpers,

*) Angemeldet als Vortrag auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. September 1951.

[1]) Berthier, P., Anm. Chim. Phys. **32**, 332 (1826).

[2]) Hofmann, V., K. Endell u. D. Wilm, Angew. Chem., **47**, 534 (1934).

[3]) Ross, C. S. u. P. F. Kerr, U. S. Geol: Survey, Prof. Pap. **185**-G, 135 (1934).

[4]) Mehmel, M., Ztschr. Krist., **90**, 35 (1935).

[5]) Hendricks, B., Ann. Mineral., **23**, 295 (1938).

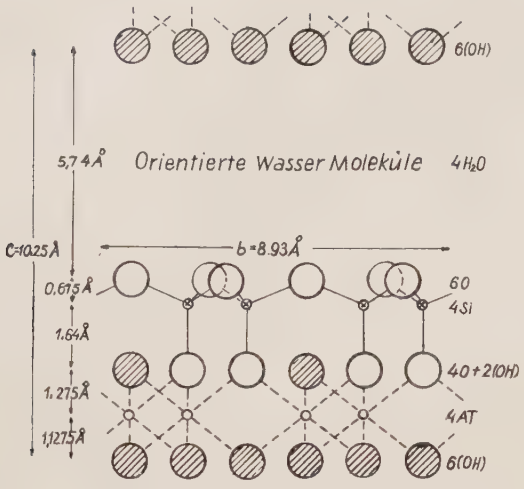


Abb. 1 Struktur des Halloysits nach S. B. Hendricks

der nur d = 7,14 Å beträgt. G. W. Brindley und K. Robinson[6]) deuten den Basisabstand d = 7,41 Å durch unvollständige Dehydratation des Halloysits zu Metahalloysit. Letzterer enthält noch sog. „Extra"-Wasser, d. h. zwischen die einzelnen kaolinitartigen Silikatschichten regellos eingelagerte Inseln von Wassermolekülen, wobei auf je 15 Silikatschichten von 7,14 Å je eine Wasserschicht von 3 Å entfällt. Diese Deutung des Basisabstandes des Metahalloysits wird durch den Befund von L. T. Alexander und Mitarb.[7]) gestützt, wonach nämlich der Glühverlust bei 105° C getrockneten Metahalloysits etwa 15% beträgt, gegenüber einem Glühverlust des Kaolinits von nur 13,9%. Das zwischen den Silikatschichten des Metahalloysits eingeschlossene „Extra"-Wasser wird bei der differentialen thermischen Analyse als endothermes Maximum bei etwa 130° C angezeigt.

Wesentlich für unsere Untersuchungen ist ferner die Beobachtung von G. W. Brindley u. K. Robinson, daß nämlich der Basisabstand des Metahalloysits durch scharfes Trocknen zwar von d = 7,4 Å auf d = 7,2 Å herabgeht, jedoch niemals den beim Kaolinit gemessenen Wert von d = 7,14 Å erreicht. Das diffuse Aussehen der Interferenz bei d = 7,20 Å des Metahalloysits deutet auf eine gegeneinander ungeordnete Lage der übereinandergelagerten Silikatschichten hin. Überdies muß gesagt werden, daß die Röntgeninterferenzen des Metahalloysits niemals die Schärfe der Interferenzen des Kaolinits aufweisen, und daß die unsymmetrische Intensitätsverteilung der Interferenzen das Vorliegen einer Kreuzgitterstruktur anzeigt. Das Pulverdiagramm des Halloysits, bzw. Metahalloysits muß demnach nach (hh)-Interferenzen indiziert werden.

Neuerdings schlugen T. F. Bates, F. A. Hildebrand und A. Swineford[8]) auf Grund optischer, elektronen-mikroskopischer und röntgenographischer Beobachtungen eine tubulare Struktur des Halloysits, bzw. Metahalloysits vor. Nach diesen Autoren liegt die Ursache der Röhrenbildung der Silikatschichten der Halloysite im Unterschied der Parameter der hydrargillitischen Aluminiumhydroxydschicht b = 8,62 Å und der Silizium-Sauerstoff-Schicht b = 8,93 Å. Während beim Kaolinit infolge des kleinen Schichtabstandes von nur 3 Å die O-Atome der Silizium-Sauerstoff-Schicht gleichsam streckend auf die Hydroxyle der Aluminiumhydroxyd-Schicht wirken, ist im Halloysit-Verband infolge des größeren Zwischenschichtabstandes, sowie auch infolge der zwischen die Silikatschichten eingelagerten Wasser-Moleküle das Kraftfeld der O-Atome der Silizium Sauerstoff-Schicht zu schwach, um eine Streckung der Hydroxyle der Aluminiumhydroxyd-Schicht zu bewirken. Bei Annahme senkrecht auf die Schichtebenen wirkender Kraftlinien folgt demnach zwangsläufig eine kreisförmige Deformation der Silikatschichten.

Obwohl der Halloysit, wie aus gesagtem hervorgeht, Gegenstand eingehender Untersuchungen war und auch ist, so gelang es bisher nicht, das Strukturproblem des Halloysits und damit auch das physikalisch-chemische Verhalten dieses in theoretischer als auch praktischer Hinsicht wichtigen Tonminerals zufriedenstellend zu deuten. Es ist insbesondere der niedrige Ordnungsgrad des Halloysit-Gitters, der eine solche Deutung der Halloysit-Struktur mittels Röntgenanalyse in Frage stellt. Wir versuchten daher dem Problem der Halloysit-Struktur auf dem Wege der Synthese dieses Minerals näher zu kommen, wobei uns die Resultate unserer Untersuchungen über die Bildung der Tonminerale in Bauxiten[9]), sowie auch das interessante Verhalten einer amorphen, den

[6]) Brindley, G. W. und K. Robinson, Trans. Farad. Soc.

[7]) Alexander, L. T. und Mitarbeiter, Anm. Mineral., **28**, 1 (1943).

[8]) Bates, T. F., F. A. Hildebrand und S. Swineford, Ann. Mineral., **35**, 463 (1950).

[9]) Karsulin, M., A. Lahodny u. A. Tomić, Rad Jug. Akad., **276**, 5 (1949).

Halloysit begleitenden Tonsubstanz sehr zustatten kamen[10]).

Dies bezieht sich in erster Linie auf ein Vorkommen von weißem Bauxit in Montenegro, der zu etwa 50%—60% Kaolinit, bzw. 50%—40% Böhmit (γ-Monohydrat) besteht. Dieser Bauxit ist von ziemlich mächtigen Schichten tonigen Gesteins durchsetzt. Die Zusammensetzung des Tons ergab die chemische Analyse zu Al_2O_3, $2SiO_2$. $2H_2O$, also entsprechend der des Kaolinits: röntgenographisch wurde jedoch festgestellt, daß reiner Metahalloysit vorliegt. In der Nähe des Bauxitvorkommens fanden wir ferner ein Gestein von breccia-artiger Struktur, ein Mineral-Aggregat, das aus Hydrargillit, Metahalloysit und einer röntgenamorphen, durchsichtig-glasartigen Substanz bestand. Die Analyse dieser glasartigen Substanz ergab deren Zusammensetzung zu 40%—45% Al_2O_3, 20%—25% SiO_2 und 40%—30% H_2O. Abb. 2 zeigt die Struktur dieses Mineral-Aggregates, bei dem der Metahalloysit die leichte und bröckelige Grundsubstanz bildete, die von Adern der röntgen-amorphen glasigen Substanz durchzogen war, und der Hydrargillit das ganze Gestein als feines Netzwerk durchsetzte.

Diese Befunde wiesen darauf hin, daß die Bildung der Halloysite in der Natur in analoger Weise erfolgen könnte, wie dies bei der Bildung der Tonmineralien der Fall ist, und veranlaßten uns daher, die Möglichkeit der Halloysit-Synthese aus Aluminiumsalz- und Natriumsilikat-Lösungen zu untersuchen. Die Reaktionen in diesen Systemen waren nun wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen, die jedoch widersprechende Ergebnisse zeitigten. So z. B. erhielt H. Stremme[11]) bei der Reaktion von Aluminiumazetat mit Natriumsilikat amorphe Niederschläge, die auch nach 15-jährigem Altern amorph verblieben. R. Schwarz und A. Brenner[12]) hingegen erhielten aus Aluminiumchlorid- und Natriumsilikat-Lösungen bei $pH = 5$ nicht nur amorphe Fällungen, sondern auch Niederschläge definierter Zusammensetzung, die je nach der Art der Darstellung und der Alterung Röntgen-Interferenzen aufwiesen, die von den Autoren als kaolinitähnlich bezeichnet wurden. Da diese von R. Schwarz und A. Brenner synthetisierten Substanzen zwischen 110° und 245° C 1 Mol Wasser und zwischen 360° und 640° C das zweite Mol Wasser abgaben, halten wir es für sehr wahrscheinlich, daß es sich dabei um Halloysit, bzw. halloysitartige Substanzen handelte, die von R. Schwarz und A. Brenner jedoch nicht als solche erkannt wurden, da ja erst 1934 von U. Hofmann der Halloysit als kristallinische Substanz definiert wurde. Allerdings erhielten R. Schwarz und Mitarbeiter[13]) bei der Fortsetzung dieser Versuche nur noch röntgenamorphe Substanzen, wobei sie diejenigen der stöchiometrisch definierten Zusammensetzung zu $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2H_2O$ (getrocknet bei 105° C) als Prokaolin bezeichneten. W. Noll[14]) stellt fest, daß Prokaolin auch nach jahrelangem Altern amorph blieb und erst unter hydrothermalen Bedingungen in den röntgen-kristallinischen Kaolinit überging. Ebenso verhielten sich röntgen-amorphe Substanzen von der Zusammensetzung des Prokaolins, die E. Dittler[15]) aus reinen elektrolytfreien Tonerde- und Kieselsäure-Solen bei $pH = 4{,}8 — 5{,}0$ erhielten.

Zunächst versuchten wir, die von R. Schwarz und A. Brenner 1923 veröffentlichten Versuche zu reproduzieren, wobei wir mittels Indikatorpapiers die Lösungen auf $pH = 5{,}0$ einstellten und uns im übrigen genau an die Versuchsbedingungen der genannten Autoren hielten. Trotz vieler Versuche gelang es uns jedoch nicht, Fällungen zu erhalten, die halloysitartige Röntgeninterferenzen zeigten; die Niederschläge waren vielmehr amorph. Fällungsversuche, bei denen die Lösungen mittels Glaselektrode auf $pH = 5{,}0$ eingestellt wurden, fielen ebenfalls negativ aus. Die Ursache der Nichtreproduzierbarkeit liegt wohl darin, daß das sehr komplizierte Reaktionssystem bezüglich des molekularen und kolloidchemischen Zustandes zur Zeit der Versuche von R. Schwarz und A. Brenner noch nicht sehr eingehend untersucht worden war und daher nicht genau definiert werden konnte.

Einerseits handelte es sich nämlich um Kieselsäure-Lösungen, deren molekularer Zustand kompliziert ist. Die Kieselsäure-Gele sind übrigens sehr stabil, sie altern langsam

[10]) Karšulin, M. u. A. Bezjak, Vortrag angenommen für den XII. Int. Kongreß f. Chemie, New York 1951.

[11]) Stremme, H., Zbl. Mineral., **1908**, 622, 661.

[12]) Schwarz, R. u. A. Brenner, Ber., **56**, 1433 (1923).

[13]) Schwarz, R. und R. Walker, Z. anorg. allg. Chem.

[14]) Noll, W., N. Jhb. Mineral, Beil.-Bd. **70** A, 68 (1935).

[15]) Dittler, E., Z. anorg. allg. Chem. **211**, 33 (1923).

und gehen erst unter extremen Bedingungen in die kristallinische Phase über. Andererseits wieder liegen Aluminiumsalz-Lösungen vor, die relativ leicht aus dem molekularen in den kolloid-dispersen Zustand übergehen. Die Tonerde-Gele altern jedoch schnell, wobei sich kristallinisches Monohydrat (Böhmit), unstabiles Trihydrat (Bayerit) und schließlich das stabile Trihydrat (Hydrargillit) bildet. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß im Lösungsgemisch: Aluminiumsalz-Natriumsilikat nur dann kristallinische Alumosilikate entstehen können, falls das kolloidchemisch labilere Tonerde-Sol primär kristallinisch ausgeschieden wird, etwa in Form hydrargillitischer Kristallelemente, an denen nun Kieselsäuremoleküle orientiert angelagert werden können. Zwecks Einleitung der Tonerde-Kristallisation setzten wir demnach dem Lösungsgemisch in Wasser aufgeschlemmten natürlichen Halloysit zu, unter der Voraussetzung, daß die im Halloysit vorliegenden hydrargillitähnlichen Schichten die Bildung kristallinischer Tonerdeelemente von analoger Struktur hervorrufen werden. Nach der Impfung des Lösungsgemisches entstand nun tatsächlich nach einigen Minuten ein feinflockiger Niederschlag (A) der sich rasch absetzte. Kurze Zeit jedoch nach Absetzen des Niederschlages trübte sich die überstehende Lösung von neuem, und es entstand schließlich eine zweite, diesmal sehr voluminöse Fällung (B), die sich nur langsam absetzte. Die Zeiten, in denen die Ausscheidung des ersten und des zweiten Niederschlages erfolgte, sind dabei abhängig von der Konzentration, der Wasserstoffionenkonzentration und vom Elektrolytgehalt des Lösungsgemisches. Debye-Scherrer-Aufnahmen des ersten Niederschlages (A) ergaben dessen halloysitartige Struktur, während die zweite Fällung B immer röntgenamorph war.

Im folgenden führen wir die verwendeten Stammlösungen an, ferner die Zusammensetzung der Lösungsgemische, aus denen halloysitartige Substanzen gefällt werden konnten, sowie auch die Zusammensetzung dieser Substanzen.

Als Ausgangsmaterialien, bzw. Lösungen wurden verwendet:

1. Aluminiumnitrat ($9\,H_2O$), p. a. Schering-Kahlbaum; die Stammlösung enthielt 0,4-1 Mol/l Al_2O_3.

2. Die Aluminiumchlorid-Lösung wurde durch Auflösung von 99·80%-igem Aluminiumblech in Kupfer (2) chlorid-Lösung erhalten. Stammlösung: 1—1,5 Mol/l Al_2O_3.

3. Die Natriumsilikat-Stammlösung wurde durch Auflösen von Na_2SiO_3-($8\,H_2O$), Schering-Kahlbaum in dest. Wasser hergestellt und enthielt je nach der verwendeten Menge des Silikats 1—3 Mol/l SiO_2.

4. Natriumacetat-Pufferlösung $pH = 4{,}9$, hergestellt durch Auflösen von 67 g Natriumazetat (3 Mol H_2O) und 20 g Essigsäure in 500 cm³ dest. Wasser.

5. Als Impfstoff wurde natürl. Halloysit aus Gradešnica (Makedonien, FNRJ), bzw. nat. Halloysit aus Bor (Serbien, FNRJ) verwendet.

Lösungsgemische und Versuchsbedingungen, die Substanzen mit halloysitartiger Struktur ergaben:

1. Einstellung von pH der Aluminiumsalz-Lösung mittels Azetatpufferlösung:

In 4 Bechergläsern wurden durch Verdünnung der Stammlösungen (1, bzw. 2) 0,19% Aluminiumazetat, bzw. 0,19% Aluminiumchlorid-Lösungen hergestellt und mit je 60 cm³ Pufferlösung (4) auf p_H 4,5 eingestellt (Glaselektrode). In weiteren 4 Bechergläsern wurden durch Verdünnen der Stammlösung (3) 0,192proz. Natriumsilikatlösungen hergestellt. Durch Zufügen von verd. Salzsäure wurden die Silikatlösungen auf p_H 5 (mittels Glaselektrode) eingestellt. Die Mengen der Salzlösungen wurden so bemessen, daß im Lösungsgemisch ein Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 6$ resultierte. Die Fällung wurde so ausgeführt, daß zuerst je eine Aluminiumsalz- und Silikat-Lösung in einem größeren Becherglas vermischt und sofort mit der mit wenig Wasser verriebenen Impfsubstanz versetzt wurde. Bei Eintritt einer ausgesprochenen Trübung wurde mit dieser Lösung das zweite Lösungsgemisch geimpft usw. Der im gesamten Lösungsgemisch entstandene Niederschlag (A) wurde von der opaleszierenden Lösung getrennt. Der Niederschlag (A) zeigte im Pulverdiagramm stets eine halloysitartige Struktur, die sich von der des Halloysits nur durch das Fehlen der 001-Interferenz bei $d = 10$ Å unterschied.

In der vom Niederschlag (A) abgetrennten opaleszierenden Lösung bildete sich ein voluminöser Niederschlag (B), der sich stets als röntgenamorph erwies.

Die Abtrennung der Niederschläge (A) und (B) gelang nicht immer, da z. B. beim Rühren der Lösung die Niederschläge (A) und (B) gleichzeitig entstanden. Eine vollständige Trennung des röntgen-kristallinischen von amorphen Niederschlag ist uns bisher noch nicht gelungen.

Die Niederschläge wurden abgesaugt, bis zur Chlor-Freiheit gewaschen, an der Luft getrocknet und gewogen. Die Menge der Impfsubstanz betrug etwa 5—6% des Niederschlages (A).

Analysenergebnis der Niederschläge des Versuches Nr. 27: Niederschlag (A), getrocknet bei 105° C:

Glühverlust	14,92%
Al_2O_3	22,50%
SiO_2	61,57%

Molares Verhältnis: $Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 1 : 4{,}6 : 3{,}7$ (röntg.-krist.) Niederschlag (B), getrocknet bei 150° C:

Glühverlust	21,52%
Al_2O_3	15,29%
SiO_2	62,90%

Molares Verhältnis: $Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 1 : 6{,}8 : 8$ (amorph).

II. Fällungsversuche ohne Zusatz von Pufferlösung:

Die Aluminiumnitrat-Lösung wurde unter ständigem Rühren durch Zugabe von n/10 NaOH-Lösung mittels Glaselektrode auf pH 4,9 eingestellt. Das Mischen der Lösungen, das Impfen und die

Trennung der Niederschläge erfolgte analog wie bei den Versuchen mit Pufferlösung.

Analysenergebnis der Niederschläge des Versuches Nr. 33 Niederschlag (A), getrocknet bei 105°C.

Al_2O_3	23,84%
SiO_2	60,72%
H_2O	14,52%

Molares Verhältnis: $Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 1 : 4,3 : 3,5$ röntg. amorph. Niederschlag (B), getrocknet bei 105°C:

Al_2O_3	21,01%
SiO_2	67,30%
H_2O	11,31%

Molares Verhältnis: $Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 1 : 5,4 : 3$ amorph.

Impfungsversuche mit Kaolinit, Montmorillonit und Hydrargillit ergaben stets röntgen-amorphe Niederschläge.

In Abb. 3 sind die Debye-Scherrer-Aufnahmen von nat. Halloysit (a) und synthet. Halloysit (b), erhalten bei Versuch Nr. 33, wiedergegeben. Fig. 4 zeigt die Diagramme von Metahalloysit, der durch 24stündiges Trocknen bei 105° C aus nat. Halloysit (a), bzw. aus synthet. Halloysit-Nr. 33 (b) erhalten wurde. Es ist somit ersichtlich, daß

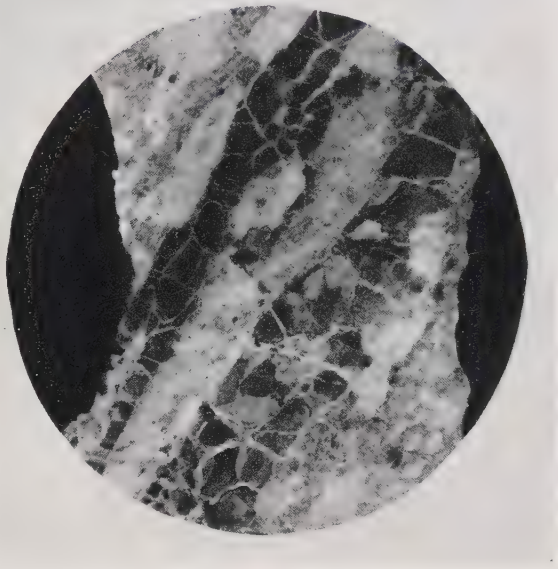


Abb. 2 Mineral-Aggregat: Metahalloysit, Hydrargillit, amorph-glasige Substanz

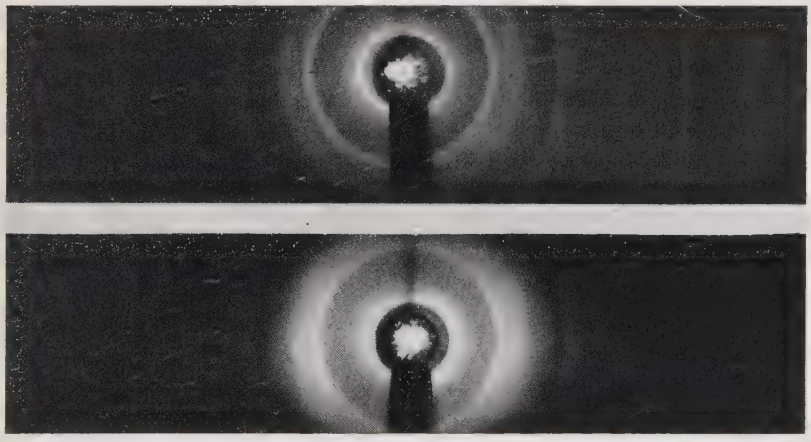


Abb. 3

a) nat. Halloysit;

b) synthet. Halloysit aus Vers. 33 CuK. — Strahlung

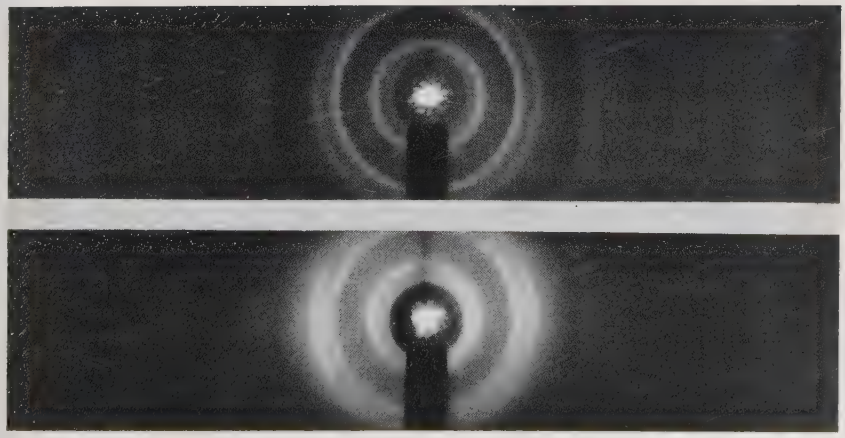


Abb. 4

a) Metalhalloysit aus nat. Halloysit und aus

b) synthet. Halloysit, Vers. Nr. 33

die synthet. Substanzen die Röntgenstruktur der Halloysits geben. Die diffuse Schwärzung bei den synthet. Substanzen in Gebiet zwischen 3 und 5 Å wird vermutlich durch Beimengung amorpher Kieselsäure verursacht.

Abb. 5 gibt das Pulverdiagramm der synthet. Substanz aus Versuch Nr. 27 wieder, u. zw. ist aus (a) das Fehlen der Interferenz bei 10 Å ersichtlich. Wird die Substanz jedoch bei 105° C getrocknet, so entsteht Metahalloysit, bei dem die Basisinterferenz bei 7,4 Å deutlich wahrnehmbar ist.

Abb. 6 zeigt den Verlauf der differentialen thermischen Kurve mit den endothermen Maximas bei 130° C und bei 540° C. Wie aus Abb. 7 ersichtlich ist, zeigt die differentiale Entwässerungs-Kurve der synthet. Substanz aus Versuch Nr. 33 nur das erste Maximum, das etwas nach niedrigeren Temperaturen rückt und bei etwa 125° C liegt. Im Gebiet zwischen 500° und 600° C ist der S-förmige Verlauf der Kurve zu beachten, der reproduzierbar ist.

Das Impfen von Aluminiumsalz- und Natriumsilikat-Lösungen mit nat. Halloysit ergab somit zweierlei Fällungen mit verschiedener Röntgenstruktur. Es entsteht nämlich eine Substanz die keine, bzw. eine nur diffuse 001-Interferenz aufweist und ferner eine Substanz, die eine deutliche Interferenz bei d = 10 Å zeigt. Die Analyse ergab bei

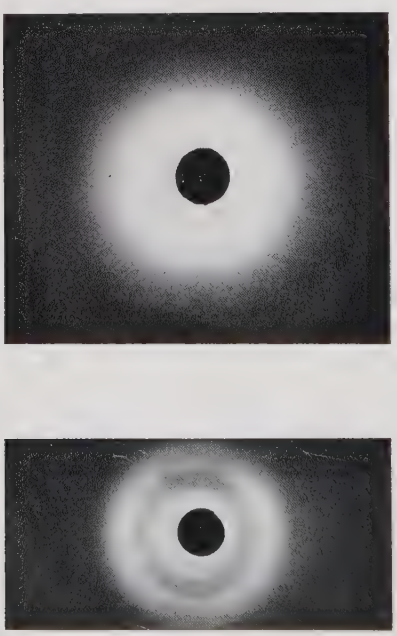


Abb. 5 a) Synthet. Halloysit ohne 001-Interferenz, Vers. Nr. 27; b) Metahalloysit, Vers. Nr. 27

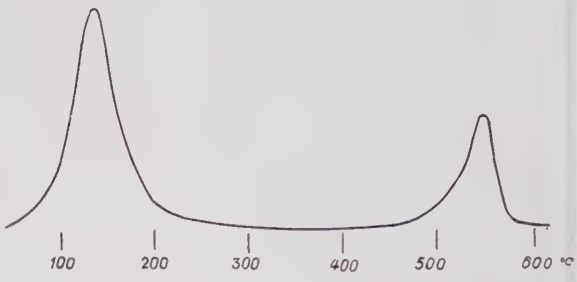


Abb. 6 Differential-thermische Kurve des nat. Halloysits

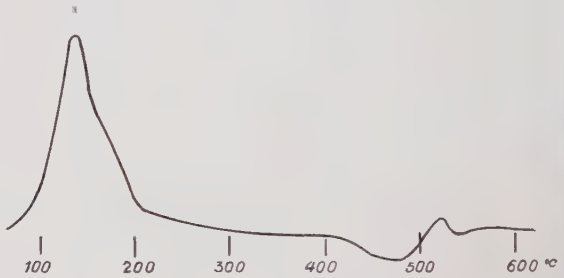


Abb. 7 Differential-thermische Kurve des synthet. Halloysits, Vers. Nr. 33

beiden Substanzen einen SiO_2-Überschuß von etwa 2—3 Mol gegenüber dem SiO_2-Gehalt des nat. Halloysits. Bemerkenswert ist ferner der Unterschied des thermischen Verhaltens des natürl. Halloysits und der synthet. halloysitartigen Substanzen. Die differentiale thermische Analyse des nat. Halloysits (bzw. Metahalloysits) ergibt zwei ausgeprägte endotherme Maxima, u. zw. bei etwa 135° C, das dem sog. „Extra"-Wasser entspricht, und ein zweites, bei etwa 550° C, das die Entwässerung der hydrargillitartigen Schicht anzeigt. Die synthetischen Produkte ergaben jedoch nur das erste Maximum bei etwa 135° C, wie dies auf Abb. 7 ersichtlich ist. Man könnte nun das Fehlen des zweiten Maximums bei den synthet. Substanzen auf eine starke Lockerung der Hydroxylbindung in der hydrargillitischen Schicht zurückführen. Dies ist jedoch nicht sehr wahrscheinlich, wenn man berücksichtigt, daß ja die Identität der Pulveraufnahmen des natürlichen Halloysits mit denen der synthet. Produkte eine analoge Elektronenverteilung und daher auch Bindungsart bedingt. Wir neigen hingegen zur Annahme, daß das Fehlen des zweiten Entwässerungs-Maximums bei den synthet. Substanzen von sekundärer Natur ist und durch Überlagerung eines exothermen Effektes verursacht wird. Der S-förmige Verlauf der Thermo-Kurve, den einige der syn-

thet. Substanzen im Gebiet des zweiten Halloysit-Maximums zeigen, deutet ebenfalls auf eine solche Unterdrückung des endothermen Maximums hin. Der kompensierende exotherme Effekt ist vielleicht durch den Kieselsäureüberschuß der synthet. Substanzen bedingt, und damit im Zusammenhang ist es bezeichnend, daß auch die Montmorillonit-Minerale mit dem Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 4$, sowie auch die sog. Allophane, kein Entwässerungsmaximum im Gebiet zwischen 500° und 600° ergeben.

Es fragt sich nun, wodurch eigentlich der Kieselsäure-Überschuß in den synthetischen Substanzen bedingt ist. Diese Substanzen geben ja Pulverdiagramme halloysitartiger Struktur, einer Struktur also vom sog. 1:1-Typ, mit einem Verhältnis $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$. Es liegt somit nahe anzunehmen, daß der Kieselsäure-Überschuß durch Eindringen von Kieselsäure-Molekülen zwischen die einzelnen Silikatschichten verursacht wird. Es ist dabei natürlich der Molekularzustand der Kieselsäure in der Lösung von maßgebender Bedeutung. Die Literatur über die kolloid-dispersen Systeme der Kieselsäure und der Tonerde ist nun überaus umfangreich, und auch das gegenseitige Verhalten der Kieselsäure und des Aluminiumhydroxyds wurde oft untersucht und ist auch Gegenstand rezenter Arbeiten. Besonders aufschlußreich für die Deutung unserer Versuchsergebnisse ist jedoch eine Arbeit von Ch. Slonim und Z. Herrmann[16]), die im Rahmen des technologischen Problems der Kesselspeisewasser-Entkieselung die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds in Silikatlösungen, sowie auch die Adsorption der Kieselsäure an Aluminiumhydroxyd, eingehend untersuchten. Diese Versuche ergaben nämlich ein Maximum der Adsorption der Kieselsäure an Aluminiumhydroxyd, u. zw. zwischen $pH = 6{,}5 — 7{,}5$, dessen Zustandekommen die Autoren durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen einer adsorbierbaren und einer nicht-adsorbierbaren Form der Kieselsäure deuten, wobei der Grad der Adsorbierbarkeit vom Molekularzustand der Kieselsäure abhängt.

Nun hatten F. Mylius und E. Groschuff[17]) bereits 1906 nachgewiesen, daß die aus Natriumsilikat-Lösungen gebildete Kieselsäure zum Teil in niedrig-molekularer Form gelöst ist. Später stellt N. Brintzinger[18]) bei Dialysierungsversuchen ganz allgemein fest, daß der Molekularzustand der Kieselsäure abhängt von der Konzentration, der Temperatur und der Zeit nach der Herstellung der Lösungen. Versuche von R. Willstätter, H. Kaut und K. Lobinger[19]) ergaben z. B. für eine Kieselsäure-Lösung (36,9 mg SiO_2 in 10 cm^3) bei pH etwa 5,3 folgende Abhängigkeit des Molekulargewichts von der Zeit: nach 1/2^h-88, 3/4^h-101, 4^h-343, 9^h-860, usw.

Bei unseren Versuchen verwendeten wir nun einerseits Lösungen von Aluminiumsalz (Chlorid und Nitrat), die mit verd. NaOH-Lösung auf pH 4,9 eingestellt wurden. Der NaOH-Zusatz verursachte zwar von etwa pH 4 ab eine leichte Trübung der Lösung, die demnach wenigstens zum Teil kolloiddisperses Aluminiumhydroxyd enthielt. Das Sol war jedoch stabil, da auch nach etwa einer Woche keine Ausflockung des Hydroxyds erfolgte.

Andererseits verwendeten wir Natriumsilikat-Lösungen, die mit verd. Salzsäure auf pH 5 eingestellt wurden und die nach Gesagtem teilweise niedrig-molekulare Kieselsäure enthielten. Nach dem Mischen dieser Lösungen in den früher angegebenen Verhältnissen bildete sich nach einigen Minuten ein voluminöser, röntgen-amorpher Niederschlag, was man ganz allgemein als Folge der gegenseitigen Neutralisation der positiv geladenen Aluminiumhydroxyd- und negativ geladenen Kieselsäure-Teilchen auffassen kann.

Wurde jedoch das Lösungsgemisch mit nat. Halloysit geimpft, so erfolgte die bereits beschriebene Ausscheidung einer halloysitartigen Substanz. Den Mechanismus dieser Niederschlagsbildung können wir uns nun so vorstellen, daß an die durch Impfung entstandenen oktaedrisch koordinierten hydrargillitartigen Aluminiumhydroxyd-Schichten niedrig-molekulare Kieselsäure angelagert wird, wobei infolge des von der Aluminiumhydroxyd-Schicht ausgeübten Kraftfeldes eine hexagonale Anordnung in der adsorbierten, tetraedrisch koordinierten Silizium-Sauerstoff-Schicht zustande kommt. Die Bildung normalen Halloysits würde nun dann erfolgen, wenn eine Parallel-Lagerung dieser Silikat-Schichten erfolgen würde, u. zw. so, daß die einzelnen Silikatschichten durch Lagen von Wasser-Molekülen ge-

[16]) Slonin, Ch. und Z. Herrmann, Chem. Obzor, **8**, 134 (1933).

[17]) Mylins, F. u. E. Groschuff, Ber., **39**, 116 (1906).

[18]) Brintzinger, H., Z. anorg. allg. Chem. **159**, 256 (1927); **181**, 237 (1929).

[19]) Willstätter, R., H. Kraut u. K. Lobinger, Ber. **62**, 2027 (1929).

trennt wären. Entsprechend dem Durchmesser der Wasser-Moleküle würde der Abstand zweier Silikatschichten etwa 3 Å betragen, so daß demnach ein Basisabstand von 10 Å resultieren würde.

Nun enthalten die von uns verwendeten Lösungsgemische auch molekular gelöste Kieselsäure, u. zw. sowohl in niedrig-, als auch in hochmolekularer Form. Es ist demnach möglich, daß zwischen die Silikatschichten nicht nur Wasser-Moleküle, sondern auch Moleküle der Kieselsäuren gelangen können, was den hohen Kieselsäuregehalt der synthet. Substanzen erklären würde. Im Falle der Einschichtung von Mono-, ev. auch Di-Kieselsäure, könnte der Basisabstand recht gut 10 Å betragen. Hochmolekulare Kieselsäure würde jedoch eine starke Aufweitung des Abstandes der Silikatschichten bewirken und bei entsprechend großen Kieselsäure-Molekülen die parallele Anordnung der Silikatschichten überhaupt verloren gehen, so daß schließlich im Röntgendiagramm eine amorphe Substanz vorliegen würde.

Unserer Ansicht nach ist auch das thermische Verhalten der synthet. halloysitartigen Produkte durch die zwischen den Silikatschichten befindlichen Kieselsäuremoleküle bedingt. Insbesondere ließe sich das Fehlen des zweiten Entwässerungsmaximums durch eine exotherm verlaufende Reaktion der eingelagerten Kieselsäuremoleküle mit dem Aluminiumhydroxyd der Silikatschicht erklären. Die Anordnung der einzelnen Schichten wäre ja im Falle der zwischen den Silikatschichten eingelagerten Kieselsäuremoleküle ähnlich wie bei den Montmorillonit-Mineralen, bei denen ebenfalls kein Entwässerungsmaximum zwischen 500° und 600° auftritt. Weitere Versuche sollen zeigen, ob unsere Annahme einer zwischen die Silikatschichten eingeschalteten Lage von Kieselsäuremolekülen berechtigt ist, und welchen Einfluß die Kieselsäuremoleküle auf den Entwässerungsvorgang ausüben.

Zusammenfassung

1. Es wurde ein kurzer Überblick über den gegenwärtigen Stand der Halloysit-Forschung gegeben.

2. In Gemischen von Aluminiumsalz- und Natriumsilikat-Lösungen, die auf pH5 eingestellt waren, bildeten sich nach Impfen mit natürl. Halloysit zweierlei Arten von Niederschlägen. Der zuerst ausfallende Niederschlag (A) ist röntgen-kristallinisch, u. zw. halloysitartiger Struktur. Der sich langsamer bildende voluminöse Niederschlag (B) ist stets röntgen-amorph.

3. Bezogen auf die Zusammensetzung des Halloysits weisen beiderlei Arten der Niederschläge einen SiO_2-Überschuß auf, u. zw. beträgt dieser Überschuß bei (A) etwa 2—3 Mol SiO_2.

4. In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen bilden sich zweierlei Arten von Niederschlägen (A): solche mit einer Interferenz bei 10 Å, die demnach ein dem nat. Halloysit identisches Pulverdiagramm ergeben, und solche, bei denen die Interferenz bei 10 Å nicht vorhanden ist. Durch Trocknung bei 105° C erfolgt bei beiden Arten der Niederschläge (A) die Bildung einer Substanz von Metahalloysit-Struktur.

5. Bezüglich des Entwässerungsverhaltens unterscheiden sich die synthet. halloysitartigen Substanzen wesentlich vom nat. Halloysit. Die differentiale thermische Analyse ergibt bei den synthet. Substanzen nur das erste Entwässerungs-Maximum bei etwa 135° C, während das zweite Maximum bei etwa 550° fehlt.

6. Der Unterschied der Zusammensetzung, der Struktur und des thermischen Verhaltens der synthet. Substanzen gegenüber dem nat. Halloysit wurde durch Einbezug von Kieselsäure-Molekülen in die Silikat-Zwischenschicht der synthet. Substanzen gedeutet.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Der Gough-Joule-Effekt als meßtechnische Größe*)

Von Eduard Schreuer

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1951)

1. Die adiabatischen Effekte bei allseitiger und bei einseitiger Materialbeanspruchung

Wird ein beliebiger Körper einer allseitigen adiabatischen Kompression unterworfen, so erwärmt er sich im allgemeinen. Zur Veranschaulichung des Vorganges kann das Beispiel der Gase, etwa das pneumatische Feuerzeug, dienen. Dieser Vergleich darf indessen nicht dazu verleiten, die Kompressionswärme in einen unmittelbaren Zusammenhang mit dem zur Kompression aufgewendeten Arbeitsbetrag zu bringen. Ein solcher Zusammenhang existiert nur bei den idealen Gasen, bei denen die innere Energie wegen des Fehlens van der Waalsscher Kräfte vom Volumen unabhängig ist. Bei jedem anderen (realen) Stoff ist die auftretende Wärmetönung jedoch nach dem

*) Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden auf der Tagung des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften im September 1951 in Karlsruhe vorgetragen.

ersten Hauptsatz gleich der Summe der in den Körper gesteckten äußeren Arbeit und der durch die Zustandsänderung jeweils ausgelösten Änderung der inneren Energie.

Die Wärmetönung ist daher zwar nicht unabhängig von der äußeren Arbeit, hört aber auf, ihr proportional, geschweige denn mit ihr identisch zu sein. Der Betrag der Wärmetönung kann Werte zwischen 0 (beim thermischen Dichtemaximum der Stoffe) und hohen Vielfachen des zur Kompression aufgewendeten Arbeitsbetrages annehmen. Während die zur Kompression aufzuwendende Arbeit stets positiv ist, kann die Wärmetönung sowohl positiv wie auch negativ sein. Sie wird negativ in dem Zustandsbereich, in welchem die Stoffe negative Volumausdehnungskoeffizienten besitzen. Als Beispiel seien angeführt Wasser und Kupferoxydul unter $+4^0$ C. Die Wärmetönung ist folglich kein Indiz für die bei der Kompression aufgewendete Arbeit, sondern eine Reaktion auf die durch sie nur ausgelöste Änderung der inneren Energie und stellt damit ein charakteristisches Merkmal des Stoffes und seines jeweiligen Zustandes dar.

W. Thomson (Lord Kelvin) hat gezeigt, daß die Wärmetönung als Funktion leicht zugänglicher Stoffkonstanten exakt berechnet werden kann. Eine meist nach ihm benannte Gleichung stellt die als Folge einer adiabatischen Drucksteigerung Δp auftretende Temperaturerhöhung dar:

$$\Delta\vartheta = \frac{J \cdot T \cdot \alpha \cdot \Delta p}{\varrho \cdot C_p}\ ; \qquad (1)$$

J = therm. Arbeitsäquivalent; T = abs. Temperatur; α = kub. Ausdehnungskoeffizient; ϱ = Dichte; C_p = spez. Wärme.

Für Festkörper, die ihrer Formbeständigkeit wegen auch einseitige Beanspruchungen zulassen, gilt der analog gebaute Zusammenhang:

$$\Delta\vartheta = -\frac{J \cdot T \cdot \beta \cdot \Delta\sigma}{\varrho \cdot C_p}\ ; \qquad (2)$$

β = linearer Ausdehnungskoeffizient.

Diese Gleichung fordert eine Abkühlung des Körpers, der durch den Zug $\Delta\sigma$ einseitig gedehnt wird. Beide Gleichungen sind an Stoffen sehr verschiedener Art geprüft und als exakt gültig befunden worden.

Eine einfache Analyse der beiden Gleichungen läßt erkennen, daß sie im Grunde das Gleiche aussagen: Die Wärmetönung ist eine funktionelle Folge der faktischen Volumvariation, gleichgültig, ob diese (unmittelbar) durch eine Variation des allseitigen Drucks oder (mittelbar über die sog. Querkontraktion) durch Variation der einseitigen Spannung bewirkt wurde. In beiden Fällen ist die Wärmetönung exakt als Kompressions- oder Verdichtungswärme zu deuten und zu definieren.

2. Formale Deutung des Gough-Joule-Effektes als Kompressionswärme

Es gibt nun eine Stoffklasse, die sich offensichtlich nicht der durch die Gleichungen (1) und (2) gegebenen Ordnung fügen will. Die „kautschukelastischen" Körper zeigen als eine der für sie charakteristischen Eigenschaften alle den Gough-Joule-Effekt; sie erwärmen sich bei der Dehnung. Wegen dieser sog. thermoelastischen Anomalie ist die Wärmetönung des gedehnten Kautschuks durchweg nicht als Kompressionswärme aufgefaßt worden. Für ihre Herkunft sind verschiedene Ursachen diskutiert worden; selbst die Reibungswärme wurde gelegentlich in Betracht gezogen. Nachdem dann erwiesen war, daß Kautschuk bei der Dehnung anisotrop wird und eine kristalline Faserstruktur annimmt, konnte man die Wärmetönung physikalisch exakt und folgerichtig als Umwandlungswärme, als Bildungswärme der kristallinen Phase deuten. Diese Auffassung wird zudem durch die Druckabhängigkeit der Lage des „Schmelzpunktes" bestätigt, die nach einer modifizierten Clausius-Clapeyronschen Gleichung für die kristalline Phase zu erwarten ist.

Nun erweist sich, daß bei Berücksichtigung der akzidentellen Anisotropie auch beim gedehnten Kautschuk die Beziehungen (1) und (2) ihre volle Gültigkeit behalten. In der Tat wird als Folge der Anisotropie der lineare Ausdehnungskoeffizient in Dehnungsrichtung zunehmend negativ (die Wärmetönung damit positiv) während der kubische AK. positiv[1]) und fast unverändert[2]) erhalten bleibt. Die Gültigkeit der Formel (2) ist auch schon früh experimentell nachgewiesen[3]) und noch in jüngster Zeit quantitativ bestätigt[4]) worden.

Der innere Zusammenhang mit der Formel (1) wird evident durch die Tatsache, daß als Folge der akzidentellen Anisotropie

[1]) Lebedew, J., s. Fortschr. d. Physik **37**, 755, (1887).

[2]) Lundal, A. F., Wiedem. Ann. **66**, 741, (1898).

[3]) Bjerkén, P. v., Wiedem. Ann. **43**, 818, (1891).

[4]) James and Guth, J. Chem. Phys. **11**, 455, (1944).

mit zunehmender Dehnung das Kautschukvolumen nicht zu —, sondern abnimmt. Diese anomale Dichtezunahme wurde schon von Gough 1805 bemerkt, geriet aber in Vergessenheit. Sie wurde erst um 1925 von Hock und Feuchter wiederentdeckt und noch später exakt untersucht[5]),[6]). Danach nimmt die Verdichtung mit der Dehnung zunächst langsam, dann schneller zu, nähert sich dann aber bei hohen Dehnungszahlen asymptotisch einem Wert, der von Vulkanisationsgrad und Füllung abhängt und maximal etwa 2% beträgt. Bei niederem Vulkanisationsgrad beobachtet man zu Beginn der Dehnung zunächst auch eine geringe Dichteabnahme, die jedoch bald ihre Tendenz umkehrt und in die beschriebene Dichtezunahme übergeht. Die faktische Stoffverdichtung wird übrigens durch eine Vakuolenbildung makroskopisch leicht verdeckt; sie ist wohl aus diesem Grunde solange unbemerkt geblieben.

Errechnet man nun den fiktiven allseitigen Druck, der die gleiche Verdichtung bewirkt wie eine bestimmte einseitige Dehnung, so ergibt die Beziehung (1) in befriedigender Näherung die gleichen Wärmetönungen, die Joule oder Bjerkén bei ihren historischen Dehnungsversuchen erhielten, oder die z. B. Hock[7]) in seinen Kalorimeterversuchen bestimmt hat.

Ist dergestalt die Wärmetönung des Gough-Joule-Effektes auf die oben definierte Kompressionswärme zurückgeführt, so folgt daraus andererseits, daß die anscheinend so verschiedenartigen Begriffe Kompressionswärme und Umwandlungswärme nur verschiedene Bezeichnungen ein und desselben Grundvorganges sind: Beide stellen die Reaktion der inneren Energie auf die Änderung einer thermodynamischen Variablen, des Volumens, dar. Dabei spielt der Ordnungszustand der Aggregation offenbar nur insofern eine Rolle, als er die faktische Volumvariation auch auf eine andere (gleichsam „vernünftigere") Weise herzustellen gestattet als durch allseitigen Druck.

Tatsächlich läßt sich die innere Verwandtschaft der beiden Begriffe leicht an der bekannten Clausius-Clapeyronschen Gleichung zeigen, welche die Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur mit der latenten Umwandlungswärme verknüpft. Schreibt man die Gleichung in der Form:

$$\Delta\vartheta = \frac{J \cdot T (V_2 - V_1)\, \Delta p}{Q_{21}}, \qquad (3)$$

so bedeutet $\Delta\vartheta$ die unter dem Druck Δp eintretende Verschiebung der Umwandlungstemperatur, etwa eine Gefrierpunktserniedrigung, Q_{21} eine Schmelzwärme; $V_2 - V_1$ stellt dann die Differenz der Volumina dar, die der Stoff in den beiden Aggregatzuständen beansprucht.

Nun kann man substituieren $V_2 - V_1 = \Delta V = V_1 \bar{\alpha} \cdot \Delta\vartheta$, d. h., man führt die Volumdifferenz formal auf eine thermische Ausdehnung zurück und definiert sinngemäß $\bar{\alpha}$ als den mittleren (effektiven) Ausdehnungskoeffizienten des Einstoff-Zweiphasen-Systems in dem Druckbereich Δp. Ebenso substituiert man die Schmelzwärme Q_{21} formal durch $Q_{21} = m \cdot \overline{C_p} \cdot \Delta\vartheta = \varrho_1 V_1 \overline{C_p} \cdot \Delta\vartheta$.

Die Gleichung gewinnt dann die Form:

$$\Delta\vartheta = \frac{J \cdot T \cdot \bar{\alpha} \cdot \Delta p}{\varrho_1 \cdot \overline{C_p}}. \qquad (4)$$

Sie ist mit der Thomsongleichung (1) identisch; lediglich die im Umwandlungsgebiet stark veränderlichen phaenomenologischen Konstanten sind durch ihre wirksamen Mittelwerte ersetzt.

3. Die Kompressionswärme als stoffspezifische Kenngröße.

Die Kompressionswärme von Gummi, bzw. seine Temperaturerhöhung bei adiabatischer Zunahme des allseitigen Druckes ist bisher noch nicht untersucht worden, obgleich dieser durch die Thomsongleichung beschriebene Effekt, wie oben gezeigt wurde, in unmittelbarem und ursächlichem Zusammenhang mit dem öfters untersuchten Gough-Joule-Effekt steht.

Wir wollen zunächst abschätzen, welche Größe der Wärmetönung zu erwarten ist.

Setzt man für die Konstanten der Gleichung (1) Durchschnittswerte der aus der Literatur bekannt gewordenen Daten für vulkanisierten Weichgummi ein, so erhält man für eine Drucksteigerung um 1 kpd/cm² eine Temperaturerhöhung von $8{,}5 \cdot 10^{-3}$ °C. Dem entspricht eine Wärmetönung von rd. $5 \cdot 10^{-3}$ cal je Gramm des Stoffes. Die dabei in der Probe durch die Druckerhöhung gespeicherte mechanische Arbeit ist bekanntlich vom Quadrat des Druckes abhängig (solange man die Kompressibilität als konstant ansehen darf), und daher mit der Ge-

[5]) Holt u. McPherson, Bur. Stand. J. Res. Wash. **17**, 657 (1936).

[6]) Jones u. Yiengst, Ind. and Eng. Chem. **32**, 1351 (1940).

[7]) Hock u. Bostroem, Z. f. Elektrochem. **31**, 409 (1925).

samtänderung der inneren Energie nicht in ein konstantes Verhältnis zu setzen. Sie beträgt in unserem Beispiel in Wärmemaß nur $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ cal je Gramm, ist also um mehr als 2 Größenordnungen kleiner als die tatsächlich auftretende Wärmetönung. Das Verhältnis der äußeren Arbeit zur Änderung der inneren Energie nimmt mit dem Druck zunächst zu und erreicht (wenn man das Verhalten der meisten Flüssigkeiten zum Vergleich heranziehen darf) erst bei sehr hohen Drucken einen Wert, der konstant und mit eins vergleichbar wird[8]).

Versuchsanordnung

Der zu untersuchende Stoff wird als zylindrischer Körper von etwa 6 cm³ Volum vorgelegt, in den ein oder mehrere feine Thermoelemente eingeklebt oder einvulkanisiert sind. Zwei völlig gleiche Exemplare dieser Proben werden räumlich symmetrisch in eine Art Piezometer eingebaut (Abb. 1) derart, daß die eine Probe ein-

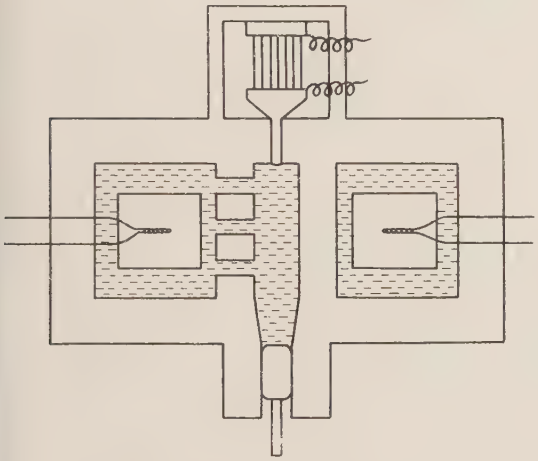


Abb. 1 Schema der Meßanordnung

zelnen oder vielen wiederholten Druckhüben ausgesetzt werden kann, während die andere dem Druckwechsel entzogen bleibt. Als Druckübertrager dient Wasser; die Druckerzeugung geschieht durch (einzelne oder beliebig oft wiederholbare) mechanisch erzwungene Tauchbewegungen eines absolut dicht schließenden Kolbens. Die Amplitude des Druckhubes ist durch einen zweiten, mikrometrisch verstellbaren Regulierkolben zwischen etwa 0 und 30 kpd/cm² veränderlich (nicht dargestellt).

[8]) vgl. z. B. Bridgman, Hdb. d. Experimentalphysik VIII, 2, 311 (Berlin).

Die Druckmessung geschieht elektrisch; der hydrostatische Druck der Füllflüssigkeit wird durch einen beweglichen Kolben auf ein Piezokristallelement (Seignette) übertragen, dessen Ladungszustand in einem Elektrometer gemessen wird. Der Zusammenhang zwischen Druckamplitude und Flächenladung ist linear.

Die Temperaturfühler beider Proben sind nach Art einer Thermosäule so gegeneinander geschaltet, daß nur die Temperaturdifferenz zwischen beiden Proben gemessen wird. Bei dem symmetrischen Bau des Gefäßes wird so erreicht, daß von außen stammende Temperaturstörungen (Schwankungen der Zimmertemperatur; Reibungswärme vom Kolbenantrieb) auf beide Proben die gleiche Einwirkung besitzen, und daß diese sich kompensieren. Die Anzeige des Spiegelgalvanometers wird auf einer gleichmäßig umlaufenden Registriertrommel (Papiervorschub 1 cm/min) von Hand fixiert. Die Empfindlichkeit der Anordnung ist etwa $8 \cdot 10^{-4}$ °C/mm; die Einstelldauer liegt bei 1 sec.

Ergebnisse

Die Temperaturerhöhung bei adiabatischer Drucksteigerung wurde für eine Reihe technischer Gummisorten bestimmt, die in der Tabelle 1 mit Mischungsnummer, Bruttorezept und Dichte aufgeführt sind.

Tabelle 1

Zusammensetzung Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Perbunan	34,2	30,6	36,6	58,7	49,7	29,3	(54,7)
Ruße	43,2	57,2	57,3	26,5	47,0	—	32,8
organ. Zuschl.	4,3	10,7	4,3	9,0	0,8	5,0	4,3
anorgan. Zuschl.	18,3	1,5	1,8	5,8	2,5	65,7	8,2
Dichte	1,44	1,385	1,34	1,195	1,27	1,745	1,21

Daneben wurde zum Vergleich der elastothermische Effekt am Mischungsträger allein und an reinem Wasser bestimmt. Einige der Ergebnisse sind in Abb. 2 graphisch dargestellt.

Der Zusammenhang zwischen Temperaturanstieg und Druckhub ist gemäß der Thomsongleichung reversibel und streng linear. Die Neigung der Geraden, d. i. die thermodynamische Größe $(d\vartheta/dp)_s$, ist ein charakteristisches Merkmal für die Natur des untersuchten Stoffes. Sie ist als reine

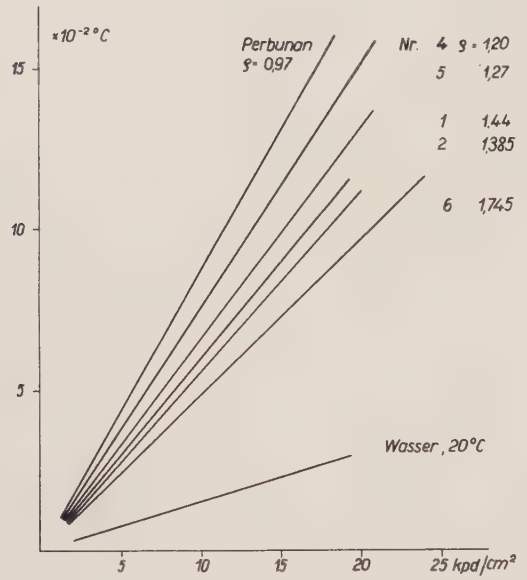


Abb. 2 Temperaturerhöhung bei adiabatischer Druckvermehrung für Wasser, Perbunan und verschiedene Gummimischungen

Stoffkonstante unabhängig von äußeren Dimensionen und zufälligen Fehlern in der Gleichmäßigkeit der Raumerfüllung. Da die Thomsonsche Gleichung einer Gültigkeitsbestätigung nicht mehr bedarf, sind die Ergebnisse der Messung umgekehrt zur Ermittlung von Stoffeigenschaften verwendbar. Bei der Kenntnis von Dichte und spezifischer Wärme läßt sich z. B. der sonst schwierig zu ermittelnde kub. Ausdehnungskoeffizient rechnerisch bestimmen.

Aus der Abb. 2 geht hervor, daß der thermoelastische Effekt für reines Perbunan an der Spitze liegt, während er bei den Mischungen mit zunehmender Dichte abfällt. Dies Verhalten legt nahe, einen Zusammenhang mit der Mischungsregel zu suchen und anzunehmen, daß die Partner ihren individuellen Beitrag gemäß ihrer prozentualen Beteiligung in die Mischung einbringen.

Die Anwendung der Mischungsregel auf die Thomsongleichung ergibt:

$$\left(\frac{d\vartheta}{dp}\right)_s = -J \cdot T \frac{\sum_n^n k_n \frac{\alpha_n}{\varrho_n}}{\sum_n^n k_n C_{pn}} \,, \qquad (5)$$

wobei die k_n die Gewichtsanteile der Mischungskomponenten bedeuten.

Nach Tab. 1 stellen die Ruße mengenmäßig den überwiegenden Anteil der Zuschläge. Da die zur Berechnung notwendigen Konstanten — vor allem Ausdehnungskoeffizient und spez. Wärme — für die meisten anderen Mischungskomponenten nur ungenau bekannt sind, wurde die Gleichung (5) zunächst nur für reine Perbunan-Ruß-(-Graphit)-systeme ausgewertet; für Perbunan wurde dabei die gemessene Größe von $(d\vartheta/dp)_s$ zugrunde gelegt.

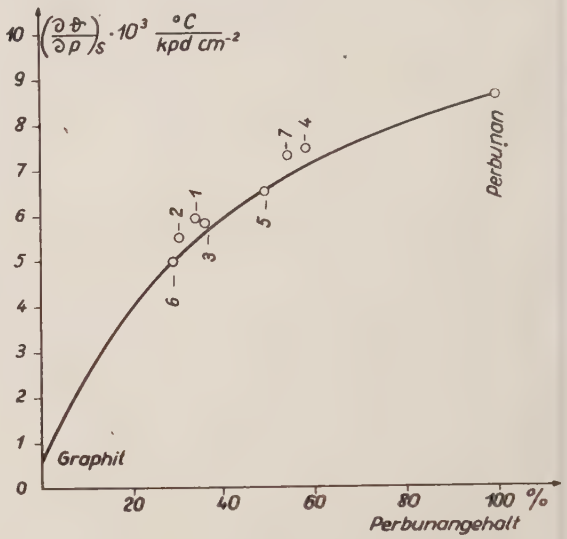


Abb. 3 Thermoelastischer Effekt für Gummimischungen als Funktion des Perbunangehaltes
o Meßwerte für die angezeigten Mischungsnummern
— Theoretischer Verlauf für Graphit-Perbunansysteme

Abb. 3 zeigt den theoretischen Verlauf der elastothermischen Konstante als Funktion der Komponentenverteilung. Die Meßwerte für die Gummimischungen sind gemäß ihrem Perbunangehalt in das Diagramm eingetragen. Die Lage der Meßpunkte läßt erkennen daß die erwartete „Additivität" tatsächlich vorliegt, und daß eine Berücksichtigung weiterer Komponenten — insbesondere der thermoelastisch sehr wirksamen organischen Zuschläge — die Übereinstimmung weiter verbessern wird.

Die noch nicht berücksichtigten Zuschläge wurden daher in Gruppen zusammengefaßt, für die mangels genauer Daten mittlere oder wahrscheinliche Werte der oben genannten Konstanten gewählt wurden; sie sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Stoffgruppe	$10^4 \frac{\alpha_n}{\varrho_n}$	C_{pn}
Perbunan	6,19	0,5
Ruß + ZnO	0,135	0,17
Anorg. Zuschl.	0,166	0,19
Org. Zuschl. + S	1,8	0,2

Die nunmehr mit diesen Werten berechneten Temperaturerhöhungen sind mit den experimentell erhaltenen Werten in der Tab. 3 verglichen.

Tabelle 3

Stoff	Perbunan-gehalt Proz.	Dichte	$10^3 (d\vartheta/dp)_s$ in °C/kpd · cm^{-2} gemessen	berechnet
Perbunan	100	0,97	8,5	—
Nr. 4	58,7	1,195	7,4	7,31
5	49,7	1,217	6,5	6,52
3	36,6	1,34	5,8	5,74
1	34,2	1,44	5,9	5,79
2	30,6	1,385	5,5	5,47
6	29,3	1,745	5,0	4,97
7	(54,7)	1,21	7,3	(7,00)

Beide stimmen innerhalb der bisher erzielten Meßgenauigkeit von ca. 2% in jedem Falle überein. Der einzige Fall, in dem sich eine größere Abweichung ergab (Nr. 7), wurde nachträglich sehr befriedigend geklärt: Als Mischungsträger war in diesem Falle Naturkautschuk verwendet, in der Rezeptur aber versehentlich wie bei den anderen Proben Perbunan angegeben worden.

Die erzielte Übereinstimmung beweist, daß die untersuchte thermodynamische Größe eine unabhängige, d. h. von der Anwesenheit anderer Komponenten unbeeinflußte Stoffkonstante ist. Eine solche „Additivität", die das elastothermische Verhalten der Mischung aus den Eigendaten der Mischungspartner berechenbar macht, ist offenbar immer dann exakt zu erwarten, wenn der Mischungsvorgang selbst ohne Volumkontraktion, d. h. ohne merkliche Änderung der inneren Energie verläuft. Dies dürfte bei Gummimischungen, deren Rezeptur ja vielfach an der Dichte kontrolliert wird, im wesentlichen zutreffen.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe auf Anregung von Prof. Dr. Chr. Gerthsen durchgeführt. Ihm habe ich für die Bereitstellung der Mittel und für viele Ratschläge zu danken.

Zusammenfassung

Der Gough-Joule-Effekt ist ein Volumeffekt; die ihm entsprechende Wärmetönung ist formal mit einer Kompressionswärme identisch. Die Wärmetönung, bzw. auch die bei adiabatischer Drucksteigerung erzielte Temperaturerhöhung ist eine unabhängige, dem Stoff eigentümliche Konstante. Sie läßt sich bei physikalischen Mischungen — wie am Beispiel verschiedener Gummisorten gezeigt wird — aus den Eigendaten der Mischungspartner einfach berechnen.

Wissenschaftlicher Kurzbericht

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller****, Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Über elektrokinetische Gravitationspotentiale

Von R. Auerbach (Neumünster)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Oktober 1951)

In der Elektrochemie sind Gravitationspotentiale seit langem bekannt: Ein Glasrohr mit beispielsweise Silbernitrat als Elektrolyt und Silberelektroden an beiden Enden zeigt in horizontaler Lage wegen der Symmetrie der Anordnung keine EMK. In vertikaler Lage dagegen „fällt" die obere Elektrode unter Vermittlung des elektrochemischen Vorganges nach unten. Die EMK dieser Zelle ist durch die Differenz der potentiellen Energie beider Elektroden gegeben. Sie beträgt in dem angeführten Beispiel bei 1 m Höhendifferenz etwa 10^{-5} Volt. Durch Zentrifugieren können entsprechend größere Effekte erreicht werden (Des Coudres 1892 ff.).

Mit geeigneten elektrokinetischen Anordnungen kann man Gravitationspotentiale erzeugen, welche die elektrochemischen um mehrere Größenordnungen übertreffen. Die Mannigfaltigkeit der daneben in Erscheinung tretenden Potentiale führt allerdings zu viel komplizierteren Verhältnissen.

Das sogenannte elektrokinetische Potential ist an sich ein Ruhepotential und charakterisiert durch seine Größe die Wandladung. Es kann verschiedene Ursachen haben: Gerichtete Adsorption eines Dipols, bevorzugte Adsorption einer Ionenart, Abspaltung ionogener Gruppen des Wandmaterials, Differenz der Dielektrizitätskonstanten, Donnan-Gleichgewichte etc. Auch die bekann-

ten elektrochemischen Potentiale an der Grenze von Metallen gegen ihre Ionenlösungen können elektrokinetische Erscheinungen veranlassen.

Das elektrokinetische Potential ist Ursache für die Relativbewegungen durch ein von außen angelegtes elektrisches Feld, wie umgekehrt für die Entstehung sekundärer Potentialdifferenzen durch Relativbewegungen. In letzterem Falle genügt bereits eine stattgefundene Verschiebung, z. B. unter dem Einfluß der Schwere, um ein solches sekundäres Potential — ein Gravitationspotential — zu erzeugen. Das „Durchhängen" des Dispersionsmittels kann außerdem Ursache für Quellungsunterschiede zwischen oben und unten werden, die ihrerseits Quellungs-, Diffusions- oder Konzentrations-Ketten zur Folge haben.

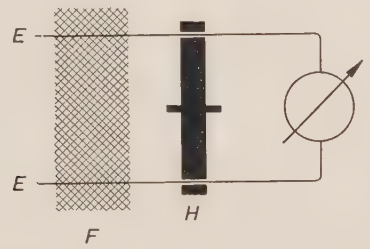


Abb. 1 Versuchsanordnung zur Messung elektrokinetischer Gravitationspotentiale an getränktem Filtrierpapier

Abb. 1 zeigt eine einfache Versuchsanordnung: Zwei Kupferdraht-Elektroden E, durch eine Isolierstoffhalterung H in 75 mm vertikalem Abstand distanziert, sind mit dem Galvanometer verbunden. Ein Streifen (F) Filtrierpapier (Nr. 589/2 von Schleicher & Schüll) von 25 mm Breite und 90 mm Länge ist an den Elektroden befestigt, indem letztere das Papier mehrfach durchstechen. Das Filtrierpapier wurde vor der Messung mit 10 proz. Natronlauge in horizontaler Lage getränkt.

Das Galvanometer hatte einen inneren Widerstand von 2000 Ohm und einen zusätzlichen Vorwiderstand von 10000 Ohm. Ein Teilstrich sind 10^{-7} Amp. Der Nullpunkt befindet sich in der Mitte der Skala. Das Instrument wurde nur zur Ablesung an die Zelle geschalten.

Abb. 2 zeigt das Ergebnis des zeitlichen Spannungsverlaufes. Nach je 3 Minuten wurde die Zelle um 180° gedreht, so daß jede Elektrode alternierend oben und unten angeordnet war. Die Verbindung mit dem Meßinstrument wurde dabei nicht gewechselt.

Nicht immer ist der Gravitationseffekt so demonstrativ wie bei dem angeführten Beispiel. Abgesehen von der Störung durch die elektrochemische Polarisation beeinflussen die oben diskutierten Potentiale noch die Erscheinung, und es bedarf weiterer Untersuchungen, um alle Faktoren zu klären. Bei den Ergebnissen, die in Abb. 3

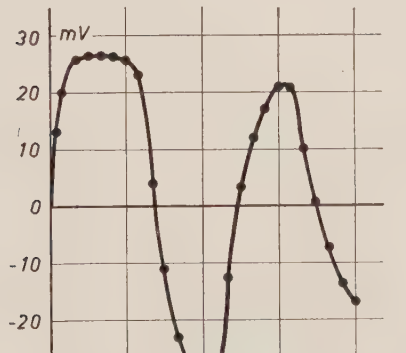


Abb. 2 Spannungsverlauf an getränktem Filtrierpapier in zeitlich alternierenden vertikalen Lagen

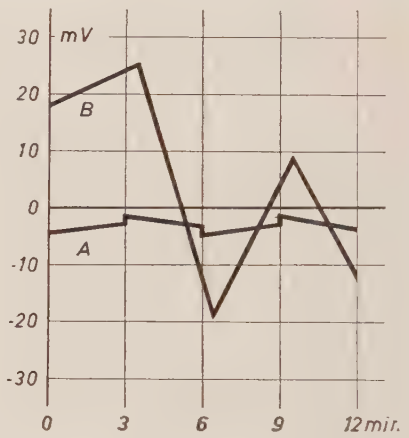


Abb. 3 Spannungsverlauf an getränktem Löschkarton in zeitlich alternierenden vertikalen Lagen. A mit 1,5 cm³ und B mit insgesamt 2,0 cm³ aufgesaugter Natronlauge

etwas schematisiert wiedergegeben sind, wurde anstelle Filtrierpapier ein dicker Löschkarton gleicher Abmessung benutzt. Getränkt mit 1,5 cm³ einer 10 proz. Natronlauge ergibt sich — wiederum in alternierenden Lagen von jeweils drei Minuten — das Kurvenbild A. Ein Gravitationseffekt ist vorhanden, aber es kommt nicht zum Polaritätswechsel, weil sich eine andere EMK überlagert. Diese Form trifft man weitaus am häufigsten an. Nach Zugabe von weiteren 0,5 cm³ der 10 proz. Lauge, die damit einen nassen Charakter des Kartons hervorruft, erhält man das Kurvenbild B mit fast linearen Funktionen, bei welchen ein Polaritätswechsel vorhanden ist neben einem zeitlichen Verzug, der aus dem Rücklauf von außerhalb der Meßstrecke befindlicher Flüssigkeit resultiert.

Voranstehende Ergebnisse werden demnächst a. a. O. ergänzt durch Gravitations- und andere elektrokinetische Potentiale an pflanzlichen Objekten, die neue Gesichtspunkte zum Geotropismus eröffnen sollen. Weiter wird über die Bestimmung von elektrokinetischen Potentialen beim Kapillarisieren berichtet werden, die einerseits das Analogon zur Chromatographie darstellen, andererseits in den vorliegend betrachteten Fällen als Störquelle erscheinen.

Bücherbesprechungen

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von E. H. Riesenfeld-Stockholm. 4. Auflage, XXVII, 706 S. mit 90 Abbildungen und 117 Tabellen. (Zürich 1946, Rascher-Verlag).

Es ist zu begrüßen, wenn das durch die Eigenart seines Aufbaus ausgezeichnete Lehrbuch von Riesenfeld auch in Deutschland wieder von neuem Verbreitung findet. Das Werk bietet eine von elementaren Voraussetzungen ausgehende Darstellung der anorganischen Chemie, in die, eingeschachtelt und durch Kursivdruck abgehoben, die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten der physikalischen Chemie eingeflochten sind, sodaß sie leicht für sich übersehen werden können. Sie sind in systematischerer Form behandelt als die sonst in solchen Lehrbüchern üblichen Einstreuungen. Freilich darf man nicht die — fiktive — Voraussetzung machen, daß der Leser als krasser Neuling der Chemie gegenübertritt, da alsdann der Aneignung von Stoffkenntnissen leicht eine Überladung mit Theorie im Wege stünde. In Wirklichkeit darf aber mit entsprechender Vorbildung der Studierenden in Bezug auf die Stoffkunde gerechnet werden, so daß der gebotene Lehrgang eine umfassende Übersicht über das Gesamtgebiet der anorganischen und der physikalischen Chemie enthält, die insbesondere für ein Wiederholungsstudium wertvoll erscheint. Auch den kolloiden Lösungen sind einige Seiten besonders gewidmet. Auf S. 54 wäre bei einer künftigen Auflage zu berichtigen, daß die Unabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts vom Katalysator einer Forderung nicht des ersten, sondern des zweiten Hauptsatzes entspricht. L. Hock (Marburg/L.)

Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie. Von B. Jirgensons-Manchester, England und M. Straumanis-Missouri, U. S. A. VIII, 282 S. mit 175 Textabbildungen. (J. F. Bergmann-München 1949, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg). Preis brosch. DM 18,60, geb. DM 21,60.

Mit der Herausgabe dieses Lehrbuches liegt ein begrüßenswerter Versuch vor, eine mit frischen Zügen ausgestattete Einführung in die Kolloidchemie vorzulegen. Angesichts des in Deutschland leider bestehenden Mangels an kolloidkundlichen Lehr- und Handbüchern, die dem gegenwärtigen Stande der Kolloidforschung angepaßt sind, besteht wahrlich ein dringender Anlaß zur Auffrischung der offenbar etwas eingefrorenen Literatur auf diesem Gebiete. — Die vorliegende Arbeit muß daher mit Genugtuung anerkannt werden, wenn sie auch nur einen ersten Schritt auf diesem Wege darstellt. Man findet die Beschreibung neuer Geräte, Methoden und Vorstellungen an zahlreichen Stellen des auch mit Abbildungen reich ausgestatteten Buches. Dennoch bleibt der Eindruck einer noch recht starken Unausgeglichenheit bestehen, indem sich die erfreulicherweise festzustellenden neuen Züge oft noch als bloße Aufpfropfungen auf das Reis der alten Lehrtradition erweisen, die indessen offenbar einer Umbildung von Grund auf bedürftig ist. — So wird, um noch zwei Einzelheiten herauszugreifen, — z. B. die Langmuirsche Adsorptionsisotherme auf dem Umwege über alte Formulierungen gewonnen und weder experimentell noch theoretisch ausgeschöpft. Auch wäre es erwünscht gewesen, die an gespreiteten Oberflächenfilmen gewonnenen Ergebnisse durch Beschreibung des Pockelsschen Troges und der Filmwaage nach der experimentellen Seite zu unterbauen, usw.

Man darf jedoch keineswegs die großen Schwierigkeiten verkennen, die einer neuartigen Darstellung der Kolloidchemie entgegenstehen, zumal auch Lehrbuch-Autoren sich von der Rücksichtnahme auf die Tradition der Lehrenden nicht ohne weiteres frei machen können. — Wird bei einer wünschenswerten Neuauflage (bei der auch eine sprachliche Überholung nicht vergessen werden darf!) in dem angeregten Sinne noch weit kräftiger durchgegriffen, so darf man hoffen, daß sich dieses neue Lehrbuch einen wachsenden Kreis von Freunden erwirbt.

L. Hock (Marburg/L.)

Physikalische Chemie und ihre rechnerische Anwendung — Thermodynamik — (Eine Einführung für Studierende und Praktiker). Von L. Holleck-Freiburg/Br. 239 S. m. 47 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, Springer-Verlag). Gbd. DM 16,80.

Ein Buch, das an ausgewählten Beispielen das Rechnen und Umgehen mit thermodynamischen Größen demonstriert, ist ohne Frage zu begrüßen und dürfte in der Literatur des physikalisch-chemischen Unterrichts in ähnlich geschlossener Darstellung wie das vorliegende kaum vorhanden sein. In einem 100 Seiten umfassenden theoretischen Teil wird eine Übersicht über alle wesentlichen thermodynamischen Zusammenhänge und deren mathematische Formulierungen gegeben, bei deren Durchsicht man freilich meinen möchte, daß ein Studierender wohl bereits einige Kenntnisse der Thermodynamik besitzen muß, um folgen zu können. Etwas mehr verbindender Text an manchen Stellen wäre nach Ansicht des Referenten doch von Vorteil gewesen und hätte den Wert des im übrigen klar geschriebenen und wegen der instruktiven Formelzusammenstellungen wertvollen Buches noch erhöht. Von ganz besonderer Bedeutung erscheinen freilich die zahlreichen und gut gewählten Übungsbeispiele und Aufgaben, die den zweiten, ebenfalls etwa 100 Seiten bildenden Teil ausmachen. Man sollte meinen, daß das Buch im physikalisch-chemischen Unterricht gern benutzt werden wird.

W. Scheele (Hannover)

Chemische Unterrichtsversuche. Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten. Von H. Reinboldt-Sao Paulo, 2. verbesserte Auflage, neu herausgegeben von O. Schmitz-Du Mont-Bonn. 352 Seiten mit 121 Abb. (Dresden und Leipzig 1948, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis geb. 13,— DM.

Dieses in seiner Art einzige Buch, das sich im Hochschulunterricht ausgezeichnet bewährt hat, kann nicht nur den Lehramtskandidaten als Ratgeber dienen, sondern ist darüber hinaus geeignet, überhaupt zu sorgfältiger präparativer Arbeit anzuleiten. Hervorzuheben sind die klaren schematischen Abbildungen und die Hinweise auf notwendige Vorsichtsmaßnahmen, die für zahlreiche andere Fälle als Vorbild und Richtschnur dienen können. L. Hock (Marburg/L.)

Vorstufe zur Theoretischen Physik. Von Richard Becker-Göttingen. VII, 172 S. mit 94 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, Springer-Verlag). Preis brosch. DM 7,50.

Verf. stellt sich die Aufgabe, dem Studierenden eine Brücke zwischen Physik und Mathematik zu

schlagen. Er zeigt an einer Reihe geschickt ausgewählter physikalischer Probleme die Möglichkeiten ihrer mathematischen Fassung. Um dieses Zieles willen weist die Auslese der einzelnen Kapitel und Aufgaben auch nicht einen strengen inneren Zusammenhang auf, sondern wählt aus einzelnen Fachgebieten geeignete Beispiele aus.

So werden im ersten Kapitel Probleme der Mechanik von atomaren bis zu stellaren Größenordnungen behandelt (in einem Unterabschnitt auch Fragen der Elektrostatik). Der zweite Teil umfaßt Schwingungen und Wellenvorgänge, und der dritte führt in die Wärmelehre ein und stützt sich auf zahlreiche Fragestellungen der Wärmeleitung, der Thermodynamik und der kinetischen Gastheorie. Ein abschließendes Kapitel befaßt sich mit einer Rekapitulation von mathematischen Methoden aus der Analysis und Vektorrechnung.

Die Darstellungsweise ist außerordentlich flüssig und klar und reizt den Leser an, selbst mitzuarbeiten. Nicht nur dem angehenden Theoretiker, sondern auch dem Studenten der Experimentalphysik und der physikalischen Chemie ist das vorliegende Werk sehr zu empfehlen.

J. Wolf (Düsseldorf)

Einführung in die Chemie auf einfachster Grundlage. Von P. Tust und M. Schimmels-Wuppertal-Leverkusen. II. Teil Systematik der anorganischen Chemie auf der Grundlage des Periodensystems der Grundstoffe. 1. Auflage 263 S. mit 19 Abb. (Wiesbaden 1948, R. Herrosé's Verlag). Preis geb. DM 10,—.

Mit dem schon im ersten Bande (Koll. Z. **121**, 101) erwähnten didaktischen Geschick wird hier der Laborant an Hand des Periodensystems mit den wichtigsten Grundstoffen und ihren Reaktionen bekannt gemacht bis zur Heranführung an einfachen Analysen und zugehörige Rechenoperationen. Es ist nützlich, um der Hilfskräfte wegen solche Bücher zu kennen und sie zu empfehlen.

L. Hock (Marburg/L.)

Statistische Urteilsbildung. Erläutert an Beispielen aus Medizin und Biologie. Von H. Gebelein und H. J. Heite. 192 S. mit 50 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, Springer-Verlag). Preis DM 14,80.

Aus der Zusammenarbeit eines Mathematikers (Gebelein) und eines Mediziners (Heite) ist ein vorzügliches Werk hervorgegangen, das die heute für alle experimentell Tätigen so wichtig gewordenen Methoden der mathematischen Statistik einfach, übersichtlich und sachgemäß zugänglich macht. Die Verfasser stützen ihre Darstellung auf konkrete Beispiele aus der Laboratoriumspraxis, an denen sie erst die einfachsten, dann immer tiefer eindringende statistische Überlegungen und Methoden vorführen. Der Mathematiker hat dabei, wie das nur aus echter Beherrschung des Gegenstandes möglich ist, didaktische Wege eingeschlagen, die jedem Eindringenden gangbar sind, aber auch auf tieferen Stufen des Verständnisses als einwandfrei anerkannt werden dürfen (Einzelausführung komplizierterer Beweise ist in Originalarbeiten verwiesen). Als didaktische Besonderheit heben wir hervor, daß die mathematische Darstellung soweit als möglich den Durchgang durch das Unendliche meidet, der bekanntlich bei Nichtmathematikern oft viel Mißverständnisse veranlaßt und auch in verbreiteten Einführungen in die Mathematik für Chemiker manch handgreiflichen Irrgang verursacht hat: In der Differential- und Integralrechnung ist der Grenzübergang nach Unendlich unentbehrlich; hier kann er weithin erspart werden, und davon ist geschickt Gebrauch gemacht; nur bei einigen tieferen Betrachtungen wird der Grenzübergang benutzt und angedeutet.

E. Ullrich (Gießen)

Chemikalienkunde für den Textilveredler. (Als Band V des Handbuchs der Färberei). Von A. Schaeffer-Marxheim/Taunus. XV, 674 S. mit 5 Abb. u. 58 Tabellen. (Stuttgart 1951, Konradin-Verlag R. Kohlhammer). Preis: geb. DM 54,—.

Als ausgesprochenes Nachschlagewerk, wie es der Verfasser selbst nennt, erkennt man dieses Buch auf den ersten Blick. Es verfolgt den Zweck, den Textilveredler (Bleicher, Drucker, Färber, Ausrüster usw.) mit den für seine Aufgaben notwendigen Produkten bekannt zu machen und derart seine Arbeit im Betrieb zu fördern, d. h. zweckmäßig und haushälterisch zu gestalten. Für die einzelnen organischen und anorganischen Stoffe werden unter anderem angegeben Brutto- und Konstitutions-Formeln, die verschiedenen Handelsnamen, Gehalt, Löslichkeit, spez. Gewicht, chemisches und physikalisches Verhalten, Anwendung, Untersuchung und Nachweise aus dem Schrifttum. Der Verfasser konnte aus den reichen Quellen deutscher und schweizerischer Farbstoff-Fabriken schöpfen und auch aus Veröffentlichungen, die in den Ver. Staaten v. Amerika während des Krieges erschienen waren, was für den Wert des Buches von großem Vorteil ist. Für den nutzbringenden Gebrauch des Werkes bildet natürlich die Kenntnis der grundlegenden physikalischen und chemischen Gesetze die Voraussetzung. Es ist zu hoffen, daß das Buch beitragen wird, die Veredlung nicht zur Wertverminderung werden zu lassen.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

Physikalische Chemie der Zellen und Gewebe. Von R. Höber-Philadelphia, Pa. Unter Mitwirkung von D. I. Hitchcock, J. B. Bateman, D. R. Goddard und W. O. Fenn. 717 Seiten mit 70 Abbildungen. (Bern 1947, Verlag Stämpfli & Cie.). Preis geb. S. Fr. 60,—.

Viele Leser werden es begrüßen, das klassische Werk von Höber, das ursprünglich in Deutschland erschienen ist und nun als Sammelwerk in Amerika sich weiter entwickelt hat, auch in deutscher Sprache lesen zu können (Vgl. die Besprechung in dieser Zeitschrift **112**, 67).

L. Hock (Marburg/L.)

Eléments de Science et de Technologie du Caoutchouc. (Grundzüge der Kautschukwissenschaft und -Technologie). Von J. Le Bras-Paris. 336 S., 183 Abbildungen, 41 Tabellen. (Paris 1951, Société d'Editions Techniques Coloniales, 3, Square Pétrarque).

Das aus dem französischen Kautschuk-Institut hervorgegangene und auf dort gewonnene Lehrerfahrungen mit Kautschuktechnikern gegründete Buch wendet sich gewissermassen an den technischen Mittelstand der Kautschukindustrie, ist aber bei dem beachtlichen Niveau seines Inhaltes und seiner bei mäßigem Umfang erstaunlichen wissenschaftlichen und technologischen Reichhaltigkeit sowie angesichts seiner reichen Ausstattung mit Abbildungen und Diagrammen jedem als zuverlässiger Berater zu empfehlen, der sich über den Kautschuk und seine Verarbeitung, einschließlich der dabei erforderlichen Hilfsstoffe, zu unterrichten wünscht.

L. Hock (Marburg/L.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Meyerhoff, G., **Zur Methodik der Diffusionsmessungen in organischen Lösungsmitteln.** [Makromolekulare Chemie **6**, 197, 1951)]. (9 S.).

Nach einem Überblick über die verschiedenen Methoden zur Überschichtung von Lösung und Lösungsmittel mittels Glas-, Schieber- und Scherzelle werden die besonderen Schwierigkeiten bei Diffusionsmessungen mit organischen Lösungsmitteln aufgezeigt. Die vom Verf. neu konstruierte Schieberzelle kommt ganz ohne Schmiermittel für die Dichtung von Schieber und Glasscheiben aus. (Eine Scherzelle mit gleichen Eigenschaften hatte schon früher S. Claesson, Nature **158**, 824 (1946) entwickelt.) Als Beispiel für die Brauchbarkeit der neuen Zelle des Verf. werden die mit der Lammschen Skalenmethode erhaltenen Ergebnisse an Methacrylsäureestern in Azeton mitgeteilt. Abschließend werden die verschiedenen Zellen bezüglich der Größe Dt (D gemessene Diffusionskonstante, t diejenige Zeit, bei der sich die 1. gut reproduzierbare Diffusionskurve photographieren ließ) miteinander verglichen.

E. Krücke (Marburg/L.)

Lovelock, J. E.-Salisbury, **Fluoreszenzlöschung durch kolloide Anionen und Kationen.** (J. Soc. Chem. **1951**, 115). ($4^1/_2$ S.).

Die Löschung der Fluoreszenz von Dichlorfluoreszein durch kolloide Kationen (Poly-[1-methyl-2-vinyl-pyridiniumjodid] mit ca. 30% restlichen Polyvinylpyridineinheiten) bzw. von Rhodamin 6 G durch kolloide Anionen (Polyvinylsulfonsaures Natrium mit ca. 50% restlichen Polyvinylalkoholeinheiten) wurde untersucht. — Aus den Befunden wird der Schluß gezogen, daß für die Fluoreszenzlöschung eher eine Adsorption des Farbstoffs an das Kolloid als eine Molekülaggregation verantwortlich zu machen ist. — Der Einfluß von Salzen wurde untersucht und beim ersten System gefunden, daß alle Salze mehr oder weniger die Fluoreszenz wieder auftreten lassen. Niedrigmolekulare Salze von starken Säuren und starken Basen (NaCl, KBr, LiCl) bewirken vollständige Abtrennung des Farbstoffs vom Komplex; Salze starker Basen und schwacher Säuren (Natriumazetat) zeigen nur unvollständigen Effekt; Salze starker Basen und höhermolekularer Säuren (Natriumoleat u. Natriumzetylsulfat) führen bei einer stöchiometrischen Kombination zwischen dem Salzanion und dem kolloiden Kation zur Ablösung des gesamten Farbstoffs, wenn ein Moläquivalent des Salzes zugegeben wurde. Bei mehrwertigen Anionen wird freies Dichlorfluoreszein um so leichter erzeugt, je größer die Wertigkeit des Anions ist. Die Konzentrationen der Anionen, die gleiche Fluoreszenz hervorrufen, nehmen etwa im gleichen Maße ab wie die zur Fällung negativ geladener Kolloide erforderlichen Konzentrationen der gleichen Anionen. Beim zweiten System mit Rhodamin 6 G wurden die gleichen Beobachtungen gemacht. — Das zugefügte Salzion wird an das Kolloid adsorbiert, wobei es dieses entweder als Fluoreszenzlöscher inaktiviert oder den adsorbierten Farbstoff ersetzt. — Weiterhin untersuchte der Verfasser die Löschung der Fluoreszenz von Dichlorfluoreszein durch Benzylhexadekyldimethylammoniumchlorid. Der Effekt entspricht etwa dem von kolloiden Kationen. Die Konzentration der Seife, bei der die Fluoreszenzlöschung eintritt, ist genau so groß wie diejenige, bei welcher ein starker Leitfähigkeitswechsel stattfindet. — Diese Befunde können zum Studium des Verhaltens von Seifenlösungen beitragen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

c) Mineralogie

Jasmund, K.-Göttingen, **Über den röntgenographischen Nachweis der Tonminerale.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **28**, 2. 1951) (12 S.).

Abnehmender Ordnungsgrad im vertikalen Bauplan der Tonminerale drückt sich im Röntgenogramm u. a. durch das Fehlen gewisser Interferenzen aus. Gitteraufweitungen können besonders an der starken (060)-Linie verfolgt werden. Die Werte des zu dieser Linie gehörenden Schichtebenenabstandes liegen für gewisse Tonminerale innerhalb gewisser Zahlenbereiche. Charakteristisch für die Identifizierung ist aber vor allem die Vergrößerung des c-Wertes durch die zwischen die Schichtpakete gelagerten Wasser- oder Kaliumschichten. Bei einigen Tonmineralen ist dieser Wert konstant, z. B. bei Kaolinit und Muskovit, bei anderen aber kann man ihn in charakteristischer Weise verändern und kann das für den röntgenographischen Nachweis ausnutzen. Die Veränderung erfolgt durch Substitution des Wassers durch organische Flüssigkeiten, z. B. Benzol, Glyzerin, Äthylenglykol. Durch die Anwendung der Technik von Texturaufnahmen wird die röntgenographische Nachweisbarkeitsgrenze der solcherart unterschiedenen Tonmineralpräparate ganz wesentlich verbessert, so daß es z. B. möglich ist, 15—20% Illit in Montmorillonit nachzuweisen. Die Texturtechnik ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Film von parallel gelagerten Tonmineralblättchen zur Aufnahme gelangt. Auf ein röntgenographisches Verfahren, bei dem die Interferenzen nicht auf einen Film fixiert werden, sondern mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen werden, geht Verf. nur kurz ein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Kröger, F. A. und N. W. Smit, **Die physikalische Chemie der Fluoreszenzzentren-Bildung in ZnS Cu.** (Physica **16**, 317, 1950). (12 S.).

Das Massenwirkungsgesetz wird auf die Bildung der grün leuchtenden Cu^+-, der blau leuchtenden Cu_2^+- und der blau leuchtenden Zn^+-Zentren in ZnS in H_2S-HCl-Atmosphären bei hoher Temperatur (1200° C) angewandt. Die fehlenden Konstanten des M. G. werden aus den Zentrenkonzentrationen bestimmt, wobei diese wieder aus optischen Daten (relativen Oszillatorenstärken der Emissionsbanden) bestimmt werden. Die verwikkelte Abhängigkeit der optischen Phänomenologie läßt sich dann aus den Konzentrationen befriedigend berechnen, wenn angenommen wird, daß die Bildung der blauen Cu-Zentren erst während des Abkühlens des Präparates bei tiefer Temperatur erfolgt.

P. Brauer (Mosbach)

Botden, Th. P. J. and F. A. Kröger, **Energieleitung in Wolframaten und Molybdaten, die mit Samarium aktiviert sind.** (Physica **15**, 747, 1949) (22 S.).

Wolframate und Molybdate der Elemente der zweiten Haupt- und Nebengruppe des periodischen Systems, die mit Sm aktiviert werden, zeigen sowohl Sm- als auch WO_4- bzw. MoO_4-Emission. Bei Erregung mit 3650 Å wird in der Sm-Absorption absorbiert und nur Sm-Spektrum emittiert. Bei Erregung mit kurzwelligem UV in der WO_4- bzw. MoO_4-Absorption werden sowohl Sm-Linien wie auch WO_4- bzw. MoO_4-Banden emittiert. Bei tiefer Temperatur ist die Lumineszenz-Ausbeute für beide temperaturunabhängig. Wenn bei steigender Temperatur die WO_4- bzw. MoO_4-Emission gelöscht wird, steigt die Ausbeute der Sm-Emission auf einen konstanten höheren Wert, bis sie bei noch höherer Temperatur gelöscht wird. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Theorie der Temperaturlöschung von Mott und Seitz.

P. Brauer (Mosbach)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Andresen, A.-Hamburg, **Über die Beschleuniger-Adsorption von Kautschukfüllstoffen, insbesondere hellen Verstärker-Füllstoffen.** (Gummi und Asbest **4**, 76, 1951). (5½ S.).

Nach Besprechung der Mängel einiger früherer Arbeiten auf diesem Gebiet wird die Entwicklung einer geeigneten maßanalytischen Auswertungsmethode beschrieben. Der Autor empfiehlt, statt der einen bisher üblichen Blindprobe deren 3 durchzuführen, und gibt die für die Auswertung erforderliche Rechenmethode an, um die Einflüsse des unterschiedlichen pH-Bereiches der einzelnen Füllstoffe auszugleichen, die teilweise eine lockere chemische Bindung (Chemosorption) mit den hier verwendeten Test-Beschleunigern Merkaptobenzothiazol und Diphenylguanidin ergaben. Es wurden helle Füllstoffe vom Typ SiO_2 und Aluminiumoxydhydrat untersucht neben verschieden stark aktiven Rußen, wobei die auftretenden Gesetzmäßigkeiten der Beziehungen zwischen adsorbierter Beschleunigermenge und Konzentration der Adsorptions-Meßlösung auf ein Exponentialgesetz hinwiesen, das mitgeteilt wird. Aus den durch Versuche mit Beschleunigerlösungen gewonnenen Erkenntnissen bezüglich der Beschleunigeradsorption wird schließlich versucht, nun Parallelen zu den Verhältnissen im System Kautschuk-Füllstoff — theoretisch wenigstens — zu ziehen. In späteren Arbeiten soll experimentell geprüft werden, inwieweit die an flüssigen Lösungen gewonnenen Erkenntnisse hier noch Geltung haben.

E. Höß (Aachen)

Lindner, R.-Göteborg, **Radiometrische Adsorptionsanalyse.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 421, 1950). (3 S.).

Die Vorteile gegenüber der gewöhnlichen Chromatographie bestehen darin, daß man bequem, rasch und genau selbst bei sehr kleinen Mengen arbeiten kann. Verf. gibt eine Übersicht über bisherige Ergebnisse. Große Überlegenheit bei der Trennung von Barium vom Radium und der dreiwertigen seltenen Erden voneinander.

G. Haase (Frankfurt/Main)

V. Spezielle kolloide Systeme

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Klevens, H. B., **Die Wirkung eines Kohlenwasserstoffzusatzes auf die kritische Konzentration von Seife und seifenähnlichen Lösungen.** (J. Phys. Coll. Chem. **54**, 1012, 1950). (4 S.).

Die Auflösung von Kohlenwasserstoffen in Seifenlösungen geschieht bei Raumtemperatur sehr langsam. Es wird die zeitliche Änderung der kritischen Mizellkonzentration (CMC) nach Kohlenwasserstoffzusatz bis zur Einstellung des Gleichgewichtes verfolgt. Die CMC wird an der Farbänderung bzw. Fluoreszenzänderung eines zugesetzten Farbstoffes (Pynacyanolchlorid oder Anisolein) erkannt. Die untersuchten Systeme sind Seifen mit 8, 10, 12, 14 Kohlenstoffatomen und Natriumalkylsulfonate mit 10, 12, 14 Kohlenstoffatomen einerseits und Benzol andererseits. Es ergab sich bei Benzolzusatz eine schwache Abnahme der CMC. Gleichgewicht stellte sich nach 100 Stunden und mehr ein. Die Abnahme war umso kleiner, je kleiner die CMC ursprünglich war. Bei Zusatz von Seife oder Alkohol zu Seifenlösungen bilden sich gemischte Mizellen; die beiden Komponenten sind orientiert. Setzt man dagegen die unpolare Komponente Benzol zu, so wird nur eine verhältnismäßig kleine Menge in dem Inneren der Mizelle eingeschlossen. Seife oder Alkohol bewirken zugesetzt deshalb eine viel stärkere Abnahme der kritischen Mizellkonzentration. Dies ist auch mit der Tatsache verträglich, daß zur Mizellbildung bei Seifen- oder Alkoholzusatz im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffzusatz viel stärkere van der Waalssche Kräfte wirksam sein müssen.

H. Lang (Mannheim)

Hougen, L. und N. J. Hipp-Philadelphia, Pa., **Plastisches Fließverhalten von Kasein.** (J. Coll. Sci. **5**, 218, 1950). (10 S.).

In einem Rossi-Peakes-Plastometer wurde das Fließverhalten verschiedener Kaseinproben als Funktion von Wassergehalt, Druck und Temperatur im technisch interessierenden Bereich der Variablen gemessen. Die einzelnen Proben (Lab- u. Säure-Kasein, sowie umgefällte Proben) zeigen nur geringfügige Unterschiede. Ein von Haller beschriebenes starkes Ansteigen der Plastizität bei Wassergehalten über 21% wurde nicht gefunden. Verff. betonen, daß die untersuchten Kaseinsorten bezügl. ihres plastischen Verhaltens für technische Zwecke weitgehend gleichwertig sind.

H. Leugering (Kelheim/D.)

VI. Hochpolymere Stoffe

b) Uebrige Kohlenhydrate

Wolff, I. A., L. J. Gundrum u. C. E. Rist-Peoria, Ill., **Vereinfachtes Verfahren zur Charakterisierung von Stärkefraktionen durch die Viskosität und Jodadsorption.** (J. Amer. Chem Soc. **72**, 5188, 1950). (3 S.).

Es wird eine Näherungsmethode zur Kontrolle der Stärkefraktionierung entwickelt. Dazu wird die „intrinsic viscosity" bei 25° in normaler Kalilauge bei einer Konzentration von 0,2% bestimmt. Die Jodadsorption wird in der gleichen Lösung potentiometrisch ermittelt. Die Trennung linearer und verzweigter Stärkebestandteile läßt sich so schnell und einfach verfolgen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

French, D. u. R. L. McIntire-Ames, Iowa, **Untersuchungen an Schardinger-Dextrinen. V. Perjodat-Oxydation.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5148, 1950). (4 S.).

Bei der Oxydation mit Natriumperjodat entsteht bei α- β- und γ-Dextrinen weder Ameisensäure noch Formaldehyd, und bis zu einem 40% Umsatz folgt die Reaktion Kurven, berechnet für eine anfangs behinderte Reaktion, gefolgt von einer schnelleren Reaktion.

French, D., D. W. Knapp und J. H. Pazur-Ames-Iowa, **Untersuchungen an Schardinger-Dextrinen. VI. Die Größe der Molekel und die Struktur des γ-Dextrins.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5148, 1950). (4 S.).

Unter Berüksichtigung früherer Arbeiten und der Ergebnisse von Röntgenaufnahmen, Säurehydrolyse und Papierchromatographie ergibt sich das γ-Dextrin als zusammengesetzt aus acht symmetrisch zu einem Ring verbundenen Glukosen, miteinander α-1,4 glykosidisch verbunden. Es wird daher für das γ-Dextrin der Name Zyklooktaamylose vorgeschlagen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Hobson, P. N., W. J. Whelan u. A.-Bangor-North Wales, **Enzymatische Synthese und Abbau von Stärke. XII. Synthesemechanismus des Amylopektins. — XIII. Verbesserte Fraktioniermethoden für Kartoffelstärken.** (J. Chem. Soc. 1951, 596 u. 801). (2 u. 3 S.).

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wird gezeigt, daß die Synthese folgendermaßen verläuft: Glukose-1 Phosphat wandelt sich unter der Einwirkung von Phosphorylase reversibel in Amylose um, die (diesmal irreversibel) durch Q-Enzym in Amylopektin übergeht. Es ist eine Kombination des Aluminiumhydroxyd- und Thymol-Verfahrens, das ausführlich beschrieben wird. Die Gesamtausbeute beträgt nur 40% des theoretischen Wertes, für Amylose und 8% für Amylopektin doch sind die Fraktionen recht rein.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Lohmar, R., J. W. Sloan u. C. E. Rist-Preoria, Ill., **Phosphorylisierung von Stärke.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5717, 1950). ($2^1/_2$ S.).

Verschiedene Stärken (weiße Kartoffel, Tapioca, Süßkartoffel, Weizen, Wachsmais und Mais) wurden mit Phosphoroxydchlorid in Pyridin verestert. Die Löslichkeit der Ester war von der Trocknungsweise der Stärke abhängig, sowie die Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngröße. Die Charakterisierung der Phosphorbindungen durch elektrometrische Titration zeigt je nach den Reaktionsbedingungen verschieden häufige Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

d) Elastomere und Weichmacher

Graig, D., W. L. Davidson, A. E. Juve u. a.-Brecksville, Ohio, **Die Vulkanisation von extrahiertem Kautschuk mit Tetramethylthiuramdisulfid II., III., IV.** (J. Polymer Sci. VI. **1**, 1951). (17 S.). (Vgl. Koll.-Z. **123**, 164, 1951).

Im 2. Teil der vorliegenden Folge wurde über Arbeiten betr. den Aufbau des obgenannten Beschleunigers (TMTD) berichtet. Zunächst wurde die Herstellung von radioaktivem TMTD (TMTD+) mit Hilfe von Radio-Schwefel (S_8+) und Tetramethylthiurammonosulfid (TMTM) mit 70% Ausbeute beschrieben. Dann wurden die Ergebnisse des thermischen Abbaus (Pyrolyse) bei 160—230° C wiedergegeben, wobei S_8+, Tetramethylthioharnstoff+ und CS_2+ in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten wurden. Die Aktivität des Ausgangsstoffes TMTD+ verteilt sich nahezu gleichmäßig auf alle obgenannten Endprodukte. Danach setzten sich die Autoren mit irrtümlichen Angaben von Maximov auseinander, welcher Autor angab, daß Zinkdimethyldithiokarbamat (ZnDMDC) mit S_8 zu TMTD zusammentreten solle. Dies wurde an Hand überzeugender Argumente widerlegt. Ferner fanden die Autoren, daß ZnS und TMTD ZnDMDC bildeten, was eine Umkehrung dessen bedeutet, was Maximov mitgeteilt hatte. Beim Erwärmen von S_8+ mit ZnDMDC und wenig TMTD in Xyllösung wurde nur ein Bruchteil der zu erwartenden Radioaktivität im resultierenden ZnDMDC gefunden, hingegen wurde beim Erwärmen von TMTD+ und ZnDMDC ein Austausch des S+ beobachtet, ebenso beim Erwärmen von TMTD mit S_8+. Dieses Verhalten wurde so gedeutet, daß die Bindungen zum Zn-Atom von einem Dithiocarbamatradikal zu anderen wechseln können. S+ wechselte in Dimethylammoniumdimethyldithiocarbaminat (DMADC) mit ZnDMDC+ und mit S_8+. S_8+ und CS_2 tauschten nur aus in Gegenwart von 10% DMADC, nicht hingegen TMTD+ und CS_2. Erhitzen von TMTD+ mit ZnO ergab nur ein wenig aktives ZnDMDC und fast quantitativ S_8+ neben CS_2 und CO_2. Beim Erhitzen von TMTD und reinem Zinkstaub ergab sich über 50% ZnDMDC, in NK 60% als Kurzwegdestillat bei 130° C. Delépine und Bedford zeigten, daß TMTD mit Dimethylamin: DMADC, Tetramethylthioharnstoff und S_8, mit H_2S: DMADC, CS_2 und S_8 ergaben. Dies konnte im wesentlichen bestätigt werden. Auch die von Blake angegebene Reaktion von Dimethylaminosulfid mit CS_2 zu TMTD und S konnte bestätigt werden. Diese Ergebnisse zeigten, daß das Sulfenamid und Dimethylaminosulfid wahrscheinlich Zwischenprodukte in der Delépineschen Reaktion sind. TMTD ergab mit n-Dodecylmerkaptan als H lieferndem Agens n-Dodecyldisulfid, CS_2 und DMADC. CH_3COOH ergab S, Dimethylacetamid, CS_2, COS, sowie H_2O. Wurde TMTD+ nach Braun und Stechele mit KCN umgesetzt, ergab sich nur eine schwache Aktivität des erhaltenen TMTM. Bei der Diskussion über die aus obigem Verhalten des TMTD bei der Hochvakuumdestillation zu ziehenden Folgerungen wird eine einfache Dissoziation desselben dabei für unwahrscheinlich gehalten. Statt dessen stellen die Verfasser einen Gleichgewichtszustand zwischen zwei polaren Grenzformeln eines ebenen Ringsystems des TMTD zur Diskussion. Auch das Verhalten des ZnDMDC dabei schließt sich zwanglos diesem Erklärungsversuch an. — Im 3. Teil beschrieben die Verfasser die apparativen Details der verwendeten Kurzweg-Destillationsapparatur. Mit dieser Apparatur konnten S_8, TMTM, TMTD, ZnDMDC, Phenylbetanaphthylamin und Palmitinsäure aus Kautschukmischungen wiedergewonnen werden. Es wurde auch die Reaktion von ZnO oder Zn-Palmitat mit CS_2 und Dimethylamin im Kautschukfell zu ZnDMDC untersucht. Ferner wurde gezeigt, daß Zn in Form von ZnDMDC im Hochvakuum aus dem Kautschukfell verflüchtigt werden kann ohne Devulkanisation desselben. — Im vierten Teil wurde das Verhalten des Kautschuks als Säure untersucht. Im Hochvakuum kann durch Kautschuk aus Zinkpalmitat Palmitinsäure aus-

getrieben und verflüchtigt werden. Er ist somit schwach sauer. Aus der maximal zu bindenden Zn-Menge wurde für den NK ein Äquivalentgewicht von 25700 errechnet. Angesichts des Verlaufes der Reaktion von ZnO mit Palmitinsäure in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser, die damit verglichen wurde, wurde die Reaktion des Kautschuks in seiner sauren Endgruppe (—COOH) als eine Ionenreaktion aufgefaßt und diskutiert. Sodann wurde die Bildung von Dimethylamiden aus TMTD und verschiedenen anderen Agentien untersucht. Palmitinsäure lieferte beim längeren starken Erhitzen Dimethylpalmitamid, S_2 und CS_2, CH_3COOH ergab obgenannte Produkte nebst etwas H_2S. Ebenso lieferte Ag_2O ähnliche Produkte. Da TMTM ein Reaktionsprodukt von TMTD mit NK und ZnO ist, wurde eine Mischung 0,01 TMTM, 0,01 S, 0,02 Palmitinsäure und 0,01 ZnO im Vakuum erhitzt, wobei ZnDMDC, Zn-Palmitat, DMADC und Dimethylpalmitamid erhalten wurden, jedoch kein ZnS. In einer Mischung von NK mit TMTD und ZnO wurde gleichfalls dieses Amid erhalten, was nach der Entfernung von ZnDMDC im Hochvakuum durch die N-Bestimmung bestätigt werden konnte, wobei dieselben Äquivalente N erhalten wurden wie bei der Reaktion des NK mit Zinkpalmitat zu freier Palmitinsäure. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde das Vorhandensein einer sauer reagierenden OH-Gruppe im NK als erwiesen betrachtet, zumal die erhaltene Zahl (0,125%) gut mit der aus analytischen Daten für reinen NK (0,13%) übereinstimmte. Trotzdem kommen Midgley u. a. auf Grund des Verhaltens des NK gegen Thienyl-Grignard-Reagentien zu anderen Schlüssen.

E. Höß (Aachen)

Storey, E. B. und H. L. Williams-Sarnia Ont., **Eine Studie über Styrol-Butadien-Kopolymere.** (Rubber Age **34**, 571, 1951). (7 S.).

Es wird hier über eine Versuchsreihe obgenannter Kopolymerer mit höherem Styrolgehalt berichtet. Nach Skizzierung der unmittelbar zuvor in früheren Arbeiten gebrachten Resultate auf diesem Gebiete wird die angewendete Polymerisationstechnik beschrieben sowie die angewandten Meßmethoden kurz mitgeteilt. Bei Ansätzen mit niedrigem (60proz.) Polymerisationsumsatz beobachtet man bei hohem Styrolgehalt höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten, niedrigeren Bedarf an Modifikator (Dodezylmerkaptan) und niedrigere Viskosität der Lösung. Mit steigendem Styrolgehalt verringerte sich die Zugfestigkeit etwas, der Modul 300% stieg stark an, Elastizität und Nerv wurden geringer. Das 80% Styrol enthaltende Polymerisat war ebonitartig. Die so erhaltenen Elastomeren hatten ein niedrigeres Molekulargewicht und höhere Löslichkeit, was für manche Zwecke erwünscht erscheint. Bei den Ansätzen mit höherem Polymerisationsumsatz (80%) und höherem Polymerisationsgrad sind ähnliche Veränderungen mit steigendem Styrolgehalt feststellbar, nur zeigt das Produkt einen höheren Gelgehalt und geringere Löslichkeit als Folge eines höheren Molekulargewichtes. Verglichen mit den Ansätzen mit 60% Umsatz ergab sich auch eine höhere Festigkeit, höherer Modul und geringere Dehnung sowie Elastizität. Wurde der Umsatz über 80% noch hinaus gesteigert, durchlief beim Verhältnis Butadien/Styrol 50/50 die Zugfestigkeit ein Minimum. Die Vulkanisate wurden noch steifer und der Gelanteil weiter vergrößert, das Molekulargewicht weiter erhöht. Um bei höheren Styrolgehalten im Mischpolymerisat die Produkte doch noch in etwa auswerten zu können, wurden dieselben mit 3 Teilen GR-S im Latex vermischt, wie üblich weiter behandelt und vulkanisiert. Die Ergebnisse ließen die Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Endprodukte doch noch in etwa erkennen. Wurde ein Mischpolymeres durch Vermischen von 2 Latices verschieden hohen Styrolgehaltes hergestellt, war es in seinen Eigenschaften nicht wesentlich von den Produkten verschieden, bei denen derselbe Styrolgehalt durch Vermischen der Koagulate auf der Mischwalze hergestellt worden war. Wurde der Gesamtstyrolgehalt nur im styrolreichen Latex vermehrt, anstatt im Gesamtstyrolgehalt der Endmischung, ergaben sich in mancher Beziehung bemerkenswerte Unterschiede. Die Schaubildkurven wiesen zwar meist gleiche Steigung und Gestalt auf, waren jedoch nicht identisch sondern gegeneinander verschoben. Grundlegende und tiefergreifende Unterschiede waren jedoch nicht zu bemerken. Wurde der Polymerisationsvorgang durch Dodezylmerkaptan stärker modifiziert, ergaben sich starke Zugfestigkeitseinbußen. Bei mäßiger Modifizierung wurden dagegen optimale Werte erzielt. Wurden die Mooney-Werte hoch, verhielten sich die Produkte gummiähnlicher, im gegenteiligen Falle wurden dieselben bei hohem Styrolgehalt hart, steif und unelastisch (polystyrolähnlicher). Auch die Polymerisationstemperatur erwies sich in den untersuchten Grenzen als wenig einflußreich und ebensowenig die Art des verwendeten Emulgators. In der Schlußfolgerung stellen die Autoren fest, daß bei erhöhtem Styrolgehalt im Latex die Polymerisationsgeschwindigkeit infolge der höheren Polymerisationsneigung des Styrols ansteigt, wobei der zur Erreichung eines bestimmten Mooneywertes nötige Verbrauch an Modifikator abnimmt. Sodann werden die erhaltenen Ergebnisse theoretisch zu deuten versucht, wobei einige Formelbilder der Polymerenketten zur Diskussion gestellt werden.

E. Höß (Aachen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe Weichmacher

Patat, F.-Basel und F. Kollinsky-Innsbruck, **Über die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids.** (Makromol. Chem. **6**, 292, 1951) (24 S.).

Verf. untersuchten die Block- und Lösungspolymerisation von trimerem bzw. tetramerem Phosphornitrilchlorid im Bereich von 260—350° und finden, daß der kinetische Ablauf dieser Polymerisation in allen Einzelheiten dem von Vinylverbindungen und Dienen analog ist. Diese „Tieftemperaturpolymerisation" unterscheidet sich also grundsätzlich von der bei 600° durchgeführten Polymerisation (Schmitz-Dumont, Z. Elektrochem. **45**, 651, 1939), welche zu einem Gleichgewicht führt. — Es wird gezeigt, daß das Ausgangsmaterial (trimer oder tetramer) keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Eigenschaften der Polymerisate hat. In allen Fällen ist die Gegenwart von Sauerstoff zur Polymerisation erforderlich. Bei der Blockpolymerisation nimmt der lösliche Anteil an Polymerem (Molekulargewicht $\overline{M}$ = 1120—2850) mit steigender Temperatur und bei hohen Umsätzen stark ab. (Benzol zeigt die besten Lösungs- und Quellungseigenschaften). Mit steigender Sauer-

stoffkonzentration wächst der Umsatz schnell an, erreicht mit ca. 42% bei ca. 10^{-5} bis 10^{-6} Mol Sauerstoff für 2 g Trimeres einen Grenzwert und sinkt in Gegenwart von reinem Sauerstoff auf 36% ab. (Die Blockpolymerisation läuft nach 3. Ordnung ab). — Die Lösungspolymerisation liefert höhermolekulare, lösliche Polymere bis $\overline{M} = 130\,000$. Da in wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie Benzol, Hexan u. ä., Nebenreaktionen zwischen Phosphornitrilchlorid und Lösungsmittel eintraten, wurden wasserstoffreie inerte Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff u. ä., verwendet, die praktisch keinen Einfluß auf die Polymerisation haben. Der Umsatz steigt bei Temperaturerhöhung, und die Ausbeute ist proportional zur Konzentration an Phosphornitrilchlorid. Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration ist analog dem bei der Blockpolymerisation. Für 300° wurde eine Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante von 0,21 $cm^3 \cdot Mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ ermittelt; die Aktivierungsenergie beträgt 40 ± 3 kcal. (Die Polymerisation läuft nach zweiter Ordnung ab). Für die Viskositätszahl Z_η gilt die empirische Gleichung

$$Z_\eta = 0{,}165 \cdot 10^{-4}\, \overline{M}^{0{,}69}.$$

Es werden also offensichtlich Fadenmoleküle gebildet, welche in den für sie besten Lösungsmitteln (Benzol und Toluol) als schlecht durchspülte Knäuel vorliegen. Der Einfluß der Solvatation ist erheblich, denn schon ein 10proz. Zusatz von Dioxan bewirkt stärkere Verknäuelung und Herabsetzung der Viskosität der Lösung. — Es wird angenommen, daß die Startreaktion dadurch zustande kommt, daß durch Sauerstoff Elektronen des Trimeren bzw. Tetrameren beansprucht werden (Reaktion mit dem Stickstoff), wobei die Ringstruktur aufbricht unter Bildung trimerer bzw. tetramerer Radikale. Die Befunde sprechen ferner dafür, daß Sauerstoff auch die Abbruchreaktion aktiviert und eine irreversible Vernetzung beim Erhitzen des elastischen Polymeren hervorrufen kann. Bei diesem Vulkanisationsprozeß entstehen chemisch resistente, harzartige Produkte. Die Aktivierungsenergie von ca. 40 kcal, die etwa doppelt so groß ist wie diejenige von Vinylpolymerisationen, wird vermutlich durch die Reaktionsträgheit des Stickstoffs und die Ringstabilität des Tri- bzw. Tetrameren, die offensichtlich für beide Produkte gleich ist, bedingt. Die bei der Blockpolymerisation gefundene 3. Ordnung wird nur vorgetäuscht und ist auf das Erlahmen der Polymerisation nach wenigen Stunden zurückzuführen. (Der Umsatz geht zurück, weil die wachsenden Polymeren laufend ausfallen und als Bodenkörper weiterwachsen, wobei das Wachstum aber bald durch die dichte Packung und durch Wandeffekte abgebrochen wird: bei diesen Bedingungen ist sicher auch die Vulkanisation begünstigt). — Die kinetische Kettenlänge ist bis zu 1000 mal größer als die experimentell bestimmten Polymerisationsgrade.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Kern, W. H. Kämmerer G. Dall'Asta und R. Dieck-Mainz, **Fraktionierte Fällung von Lösungen von p-Kresol-Formaldehyd-Harzen.** (Makromol. Chem. **6**, 206, 1951) (10 S.).

Ein Verfahren zur fraktionierten Fällung von p-Kresol-Formaldehyd-Harzen durch organische Fällungsmittel wird angegeben. Die Wirksamkeit der Fraktionierung wurde mit Hilfe der mittleren Schmelztemperaturen der einzelnen Fraktionen, der Elementaranalyse, der spezifischen Viskositäten und durch chemische Umsetzungen aufgezeigt. Die $(\eta_{spez}/c)/c$-Kurven (in Tetrahydrofuran) zeigen eine schon früher bei heteropolaren Makromolekülen beobachtete Anomalie, und zwar tritt ein Minimum auf, das um so weniger ausgeprägt erscheint, je später die Fraktion ausgefällt wurde. Dieser Befund wird durch die Dissoziation der Phenolharze gedeutet, wobei die elektrostatischen Kräfte der geladenen Teilchen eine Ionen-Schwarmbildung hervorrufen, welche sich viskositätserhöhend auswirkt (in m-Kresol verschwindet diese Anomalie!). — Die Harzfraktionen wurden ferner azetyliert, mit Phenylisozyanat zur Reaktion gebracht (quantitativer Umsatz) bzw. mit Diazomethan methyliert (unvollständiger Umsatz).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Guzzetti, A. J., G. J. Dienes-Bound Brook, New Jersey und T. Alfrey, jr.-New York. **Rheologische Eigenschaften von Phenol-Harzen. Einfluß der Reaktion mit Hexamethylentetramin auf die Eigenschaften von Phenol-Formaldehyd-Novolak.** (J. Coll. Sci. **5**, 202, 1950). ($15^1/_2$ S.).

Die Reaktion von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten (I) mit Hexamethylentetramin (II) bewirkt eine dreidimensionale Vernetzung. Der Einfluß der mit steigendem II-Gehalt zunehmenden Verknüpfung auf das rheologische Verhalten wird durch Messungen im Parallel-Platten-Plastometer verfolgt. Die präparative Darstellung des untersuchten I wird beschrieben. Die Reaktion mit II wird bei 170° C vorgenommen; die Zeitabhängigkeit der Reaktion wird durch Viskositätsmessungen verfolgt. Bei II-Gehalten über 1,1 bis 1,2% werden die erhaltenen Produkte in Methylalkohol unlöslich. Kondensationsprodukte mit weniger als 1,1% II zeigen bei 85° C das Verhalten Newtonscher Flüssigkeiten. Die Viskosität nimmt mit steigendem II-Gehalt zu. Oberhalb 1,2% II treten elastische Effekte in zunehmendem Maße auf. Einfluß von Temperatur und Belastung auf das deformationsmechanische Verhalten wird studiert.

H. Leugering (Kehlheim/D)

Fuchs, O.-Farbwerke Hoechst, **Über eine Methode zur Fraktionierung von Hochpolymeren.** (Makromol. Chem. **5**, 245, 1951) (11 S.).

Der Verfasser beschreibt eine Schnellmethode zur Fraktionierung von Hochpolymeren (Substanzbedarf ca. 0,5—1 g, Zeitaufwand weniger als 8 Stunden). Dabei wird ein dünner, ca. 5—10μ dicker Polymerisatfilm (z. B. auf einer Aluminiumfolie) stufenweise durch Löser-Nichtlöser-Gemische wechselnder Zusammensetzung abgelöst (z. B. bei Polyvinylazetat durch ein Methylazetat/Petroläther-Gemisch). Die dabei erhaltenen Fraktionen dienen zur Aufstellung der molekularen Verteilungskurven. Die Anwendbarkeit der Methode wird kritisch geprüft und gezeigt, daß wesentliche systematische Fehler dabei nicht auftreten. Verteilungskurven von Polyvinylazetat, Polyvinylalkohol und Polyvinylchlorid sind wiedergegeben. — An Hand von Viskositäts- und osmotischen Messungen wurde gefunden, daß zwischen der spezifischen Viskosität für die Konzentration $c = 10$ g/l und dem Molekulargewicht von fraktionierten Polyvinylazetaten ein linearer Zusammenhang besteht.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Reese, C. E. und H. Eyring-Salt Lake City, **Mechanische Eigenschaften und Haarstruktur.** (Text. Res. J. **20**, 743, 1950). (11 S.).

Verff. gehen aus von der Annahme, daß die Spannung gedehnter Haare hervorgerufen wird von den Nebenvalenzen verschiedener Art, welche die Proteinmoleküle zusammenhalten, wie Wasserstoffbrücken, Salzbrücken, sowie von Hauptvalenzbindungen (Disulfid-Brücken), und suchen den Anteil der einzelnen Bindungsarten durch Messung der Spannung im wasserhaltigen und entwässerten Zustand, unter Benzin, Salzsäure, Wasserstoffperoxyd, Hydrosulfit und Natronlauge bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zu ermitteln. Wenn auch in nur beschränktem Umfang eindeutige Schlüsse gezogen werden können, so ist doch die mathematische Behandlung des Diffusionsvorgangs, wiewohl reich an Annahmen, für viele Faserprobleme von Interesse. Vgl. die ausführliche und exaktere Behandlung des allgemeinen Problems bei Katz, Kubu und Wakelin (Text. Res. J. **20**, 754, 1950). 70% der die Spannung verursachenden Bindungen werden durch Wasser rasch gespalten.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Houtz, R. C.-Wilmington, Delaware, **„Orlon", eine Akrylfaser, ihre Chemie und ihre Eigenschaften.** (Text. Res. J. **20**, 786, 1950). (15 S.).

Polyakrylnitril (PAN) wurde ursprünglich als unlöslich (vernetzt) angesehen, später wurde erkannt, daß zur Überwindung des Zusammenhalts der zahlreichen Wasserstoffbrücken ausgesprochen polar gebaute (aber nicht mit dem Gelösten reagierende) Lösungsmittel erforderlich sind. Am Beispiel zahlreicher Derivate des Dimethylsulfons und Formamids, der Dinitrile und anderer spezieller Lösungsmittel werden die konstitutiven Einflüsse auf das Lösungsvermögen ausführlich besprochen. An Hand von osmometrischen und viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen an fraktionierten Fällungen wurde eine Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molgewicht aufgestellt. Kopf-Schwanz-Polymerisation wird als wahrscheinlich betrachtet. Die aus dem Röntgendiagramm ermittelte Periode 5,3 ÅE wird dem Abstand der durch Brückenwasserstoffbindung (zwischen dem Stickstoff der einen Kette und dem mit der CN-Gruppe an gemeinsamem C-Atom sitzenden H-Atom der andern Kette) zusammengehaltenen Makromolekülketten zugeschrieben. Die Ultrarotspektren des PAN und analoger Verbindungen niedrigeren Molgewichts werden diskutiert; der meist etwas zu niedrige N-Gehalt und die häufige Gelbfärbung werden als (dem Betrage nach geringe) Abweichungen von der Kopf-Schwanz-Regel gedeutet. Die DP-Abnahme unter dem Einfluß von Alkali erfolgt stöchiometrisch (zufallsmäßige Kettenspaltung). Die Trockenreißfestigkeit (welcher die Naßfestigkeit praktisch gleichkommt) beträgt 3,4 g/den; die Hitze- und Chemikalienbeständigkeit ist (trotz Verfärbungen) sehr groß, Neigung zum Brennen gering. Das textilmechanische Verhalten gleicht weitgehend demjenigen von Naturseide und Nylon. Hervorstechend ist die Licht- und Wetterbeständigkeit. Die Anfärbung ist schwierig (am ehesten kommen Azetat- und einige Küpenfarbstoffe in Frage); sie wird durch „Schlepper", wie z. B. m-Kresol, in der Hitze begünstigt. 38 Literaturzitate.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Signer, R. und R. Glanzmann-Bern, **Über die Polydispersität von Seidenfibroin.** (Makromol. Chem. **5**, 257, 1951). (4 S.).

Durch heiße, 5 proz. Seifenlösung erleidet die Seide bei der Entbastung einen beträchtlichen Abbau des Seidenfibroins und ist dann stark polydispers. (η_{spez}/c-Werte von ca. 0,8—3,0; die fraktionierte Fällung wurde mit Lithiumrhodanid/Wasser-Gemischen durchgeführt). Da auch bei schonender, fermentativer Entfernung des Sericins durch Papain ein gewisser hydrolytischer Abbau nicht vermieden werden konnte, bleibt die Frage der Mono- bzw. Polydispersität des nativen Seidenfibroins weiter ungeklärt. Ein rascher Abbau findet in Kupferoxydäthylendiamin statt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Kelly, J. W.-Philadelphia, **Die Lokalisation einer metachromatischen Substanz im Chaetopterus-Ei.** (Protoplasma **39**, 386, 1950). (3 S.).

Durch Färben mit Toluidinblau O (Coleman & Bell) werden antikoagulierend wirkende hochpolymere Polysaccharid-Proteinkomplexe nachgewiesen und in ihrem Verhalten beim Zentrifugieren untersucht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Springer, R. und G. Köchl, **Beobachtungen bei Versuchen zur Keimfreimachung mittels Ultraschall.** (Dtsch. Lebensm.-Rdsch. **47**, 56, 1951). (5 S.).

Verff. berichten über technische und physiologische Wirkungen des Ultraschalles. Als Versuchsobjekt zur Keimfreimachung wurde Milch gewählt. Nach Beschallung mit einem piezoelektrischen Schallgeber bei 800 kHz oder einem magnetostriktiven Schallgeber bei 175 kHz wurde eine gewisse Keimverminderung aber keine Keimfreiheit der Milch erzielt. Durch Zerkleinerung der in der Milch vorhandenen Keimkolonien wird sogar anfänglich eine Erhöhung der Keimzahl verursacht. Erst nach starker Beschallung wird Abnahme erreicht. Da Stäbchen leichter geschädigt werden als Kokken, wäre eine frequenzvariable Ultraschallanlage notwendig, um der Form der Mikroorganismen Rechnung zu tragen. Die beschallte Milch zeigte in den ersten Stunden einen höheren p_H-Wert als unbeschallte, da die säurebildenden Bakterien gehemmt werden. Nach einiger Zeit gleicht sich der Unterschied aus, jedoch erfolgt nach mehreren Tagen kein Ansteigen des p_H-Wertes wie bei unbeschallter Milch. Auf den Milchzuckergehalt und dessen Drehungsvermögen war kein Einfluß festzustellen. Die Geschmackverbesserung konnte durch die vermutete bessere Fettverteilung nicht bestätigt werden. Geringfügige Änderungen der einzelnen Eiweißfraktionen wurden bei beschallter Milch beobachtet. Die Viskosität nahm erst bei 800 kHz um 2,4% ab. Wesentlich ist der Einfluß der Beschallung auf den Vitamingehalt. Je nach den Versuchsbedingungen werden bis zu 46% des Gesamt-Vitamin C zerstört. Vitamin B_1 scheint keine Verminderung zu erfahren, während Vitamin B_2 bis zu 67% Abnahme zeigte. Aus Versuchen ging hervor, daß Peroxydase, Reduktase und Amylase geschädigt oder zerstört

werden, während Katalase und Lipase unbeeinflußt bleiben. Das Verfahren wird im Hinblick auf die Vitaminschädigungen zur Keimfreimachung der Milch abgelehnt. B. Roßmann (Wiesbaden)

XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Stather, F. u. R. Schubert-Freiberg/S., **Über die Farblackbildung beim Färben von Haaren mit Oxydationsfarbstoffen.** (Untersuchungen zur Pelzzurichtung und Pelzveredlung V). (Ges. Abh. d. Deutsch. Lederinst. Freiberg/Sa., **6,** 50, 1951). (14 S.).

Als Einleitung zu einer eingehenden Untersuchung des Pelzfärbeprozesses mit Oxydationsfarbstoffen wird die Farblackbildung und ihre Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren untersucht. Es werden vergleichende Modellversuche über das Eindringen unterschiedlicher Beizsalzlösungen (Kaliumbichromat, Kupfersulfat, Eisensulfat, Kalialaun), verschiedener Ursol-Farbstoffe sowie die unterschiedliche Farblackbildung in Gelatinegallerten durchgeführt. Die Bichromatbeize weist die größte Eindringtiefe in die Gelatinepfropfen auf. Die Färbung dringt tiefer in die Gelatine ein, wenn zuerst die unoxydierte Farbstofflösung und dann die Beizsalzlösung zur Anwendung kommt als bei der umgekehrten Reihenfolge. — Quantitative Bestimmungen der in wäßriger Lösung ausgefällten Farblacke ergeben, daß die Menge des Farblacks unter sonst gleichen Bedingungen in der Reihenfolge Bichromat-Kupfersulfat-Eisensulfat-Kalialaun abnimmt. Mit zunehmender Menge an Oxydationsmittel (H_2O_2) steigt die gebildete Farblackmenge an. — Nach praktischen Färbeversuchen an Wolle und Kaninhaaren wurde erstmalig ein nachteiliger Einfluß der Farblackfärbung auf die Zugfestigkeits- und Dehnbarkeitswerte dieser Haare festgestellt. Wachsende Beizsalzkonzentration und steigende Menge an H_2O_2 vermindern Zugfestigkeit und Dehnbarkeit beträchtlich, am stärksten bei Verwendung von Kupfer- und Eisensulfat als Beizmittel. H. Grunewald (Stuttgart)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Kiefer, Ch.-Sèvres, **Erklärung der vornehmlichsten Viskositätserscheinungen der Tonschlikker. Anwendung auf die Tonverflüssigung.** (Bull. Soc. Franç. Céramique **1950,** Nr. 7, 43). (5 S.).

Verf. unterscheidet in einer Tonsuspension zwischen dem in Form eines „Netzes" an die Tonteilchen gebundenen Wasser und dem freien Wasser, das in keiner Beziehung zum Tonteilchen steht. Der Einfluß geringer Elektrolytmengen stört infolge der Adsorption ihrer Ionen an die Kaolinitoberfläche den Wasserschwarm (des gebundenen Wassers), indem sich die Kationen in ihn einlagern und dort „Knotenpunkte" bilden, wobei die Menge des gebundenen Wassers vermindert, die des freien Wassers aber vergrößert wird, was sich in einer zunehmenden Viskositätsverminderung bemerkbar macht. Bei weiterem Zusatz von Elektrolyten verringert sich jedoch die Menge des freien Wassers, weil dieses zur Solvatation der zugefügten Ionen verbraucht wird, und die Folge ist eine erneute Ansteifung des Tonschlickers. Dieser Zustand kann durch rein mechanische Einflüsse gestört werden, wobei das Erscheinungsbild der Thixotropie entsteht. OH-Ionen liefernde Elektrolyte, also Hydroxyde, wirken dabei am stärksten. Den Einfluß der Hydroxydkonzentration (LiOH, NaOH, KOH, RbOH) auf die Auslaufviskosität von Tonschlickern untersucht Verf. und findet, daß mit steigender Konzentration die Viskosität zunächst stark abfällt, um dann schon im Bereiche niederer Hydroxydkonzentrationen wieder anzusteigen, am schwächsten und langsamsten bei LiOH, am stärksten und raschesten bei RbOH. Auch alkalisch hydrolysierende Salze vermindern die Viskosität stark, und das Stadium der Verflüssigung ist am wenigsten abhängig von der Konzentration bei Na-Silikat und fast ebensowenig bei Na-Humat, stärker bei Na_2CO_3, weitaus am stärksten bei NaOH. Verf. bespricht weiter die Anwendung dieser Erkenntnisse auf keramische Massen.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Schardin, H.-Freiburg/Br, **Ergebnisse der kinematographischen Untersuchung des Glasbruchvorganges. III. Teil.** (Glastechn. Ber. **23,** 325, 1950). (11½ S.) vgl. Kolloid-Z. **119,** 61 (1950).

Aus den Ergebnissen von Teil I. und II. folgt, daß ein Bruch stets infolge einer Zugspannung auftritt. Zur weiteren Aufklärung werden nun Versuche diskutiert, bei denen eine reine Zugspannung wirkte. Charakteristisch für den Bruch von Glasplatten: Normalwert der Geschwindigkeit des laufenden Bruches, Gabelung offensichtlich ohne wesentliche Sekundärbruchbildung. Die Feinstruktur von Bruchflächen wird erörtert. Zur Erklärung anomaler Bruchlinien muß man nicht notwendig anomale Schallgeschwindigkeit heranziehen. Die angeschnittenen Probleme dürfen keineswegs als endgültig gelöst gelten. Die Vorgänge an der Bruchfront beim laufenden Bruch bedürfen noch eines besonders sorgfältigen Studiums.
G. Haase (Frankfurt/Main)

Merville, P. und A. Boureille-Sévres, **Identifikation der keramischen Tone mittels der Thermowaage.** (Bull. Soc. Franç. Céramique **1950,** Nr. 7, 43). (9½ S.).

Der mittels der Thermowaage gemessene Gewichtsverlust zwischen etwa 100° und 1000° wird für die einzelnen Tonmineraltypen Kaolinit, Halloysit, Montmorillonit, Illit in Kurven wiedergegeben. Aus der Form der Erhitzungskurven kann der Typus der Tonproben abgeleitet und auf die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen (z. B. Eisenhydroxyd, organische Bestandteile) geschlossen werden. E. Gruner (Mettlach/Saar)

Munier, P. und J. Meneret-Sévres, **Identifikation keramischer Tone durch Dilatometrie im rohen Zustande.** (Bull. Soc. Franç. Céramique **1950,** Nr. 7, 6). (12 S.).

Es ergeben sich in den zwischen Zimmertemperatur und 1000° erhaltenen Dilatometerkurven der „grünen" Tone Unregelmäßigkeiten, die für die einzelnen Tonmineraltypen charakteristisch und auf die Wasserabgabe, SiO_2-Umwandlungen und Neubildungen zurückzuführen sind.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Dawidenkow, N. N., I. S. Shakowskaja und W. A. Shurawlew, **Änderung des Elastizitätsmoduls bei der Verdrehung.** (Shurn. technitscheskoi fisiki, **20,** Nr. 5, 534, 1950) (russ.).

An Zylindern aus weichem C-Stahl, Messing und Duraluminium, angelassen bei 650, 570 und 350°, wird die plastische Deformation durch Ver-

drehung untersucht. Bei Stahl ist die monotone Abnahme des Elastizitätsmoduls E wesentlich geringer als bei anderen Deformationsarten und erreicht bei 50% Deformation 2%, bei 34%—1,5%, bei 25% — 1%. Nach 1 Stunde Erhitzung der verschieden verdrehten Zylinder auf 180° kehrt E zu einem konstanten Wert zurück, erreicht jedoch bei jeder Alterung nicht ganz den Anfangswert. Durch die anschließende plastische Deformation wird E wieder auf den der Deformation entsprechenden Wert gesenkt (sogar etwas mehr). Wird der verdrehte Stahl ebenso stark nach der entgegengesetzten Seite verdreht, dann erreicht E nicht ganz den Anfangswert. Mit 5% bei 34% Deformation ist die E-Abnahme bei Messing am stärksten. Bei Duraluminium bewirkt die Deformation von 25% eine E-Abnahme um 1,5%. Die entgegengesetzte Verdrehung bewirkt bei Messing und Duraluminium einen ständigen E-Anstieg, dem eine Abnahme folgt. Bei Messing wird der Modul sogar um 0,28% geringer als der Grenzwert des verdrehten Objektes. Wird Messing im Bereich 100—450° und Duraluminium bei 100—400° je 1 Stunde erhitzt, dann steigt E an und erreicht einen Wert um weniger als 1% unterhalb des Ausgangswertes. Auf der Messingkurve beginnt bei 350° die Rekristallisation, und der Prozeß wird beschleunigt. Beim Anlassen steigt E rascher an, als die Härte abnimmt, so daß in der ersten Zeit bei gleicher Härte der Modul des angelassenen Metalls viel höher ist als beim verdrehten. Später ist es umgekehrt. Der Ausgangswert von E wird jedoch bei Messing und Duraluminium nach dem Anlassen nicht erreicht. Da bei der Verdrehung die E-Abnahme bei Messing das Dreifache der Abnahme von Duraluminium beträgt, ist der Einfluß der Textur verschwindend gering. Verantwortlich für die E-Abnahme sind hauptsächlich die Restspannungen 1. und 2. Art Die Spannungen 3. Art sind von geringer Bedeutung.

O. Lebtag (Berlin)

Kuhlmann, D.-Bristol, **Über die Theorie der plastischen Verformung.** (Proc. Phys. Soc. (London) 64, 140, 1951). (15. S).

Es werden Beispiele für plastische Deformation in weichen Metallen, d. h. in solchen Metallen, die nicht gehärtet oder stark kalt bearbeitet worden sind, aufgezeigt. Dabei wird von der Voraussetzung ausgegangen, daß es in wirklichen Kristallen immer eine Anzahl Regionen gibt, die auf Grund eines unbekannten Prozesses als Quelle für Dislokationen dienen. Es wird weiter angenommen, daß in weichen Metallen solche Dislokationen sehr beweglich sind, außer in einer begrenzten Zahl Regionen, die als Hindernisse wirken.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Über den Gebrauch von Cd-Spektrallampen in der Polarisationsmikroskopie.** (Z. wiss. Mikrosk. **60,** 149, 1951). (7 S.).

Für ausgewählte Fälle kann die Vorrichtung bei Ausfilterung bestimmter Spektralbanden statt eines Monochromators gebraucht werden. Messungsbelege betreffen Brechung, Doppelbrechung, deren Temperaturabhängigkeit und relative Dispersion für Modellsubstanzen, Kartoffelstärke und Chloroplasten von Anthoceros.

Autoreferat

Masson, C. R. und H. W. Meltville-Aberdeen, **Modifizierte osmotische Waage.** (J. Polymer Sci. **6,** 21, 1951). (6 S.).

Die von Jullander und Svedberg beschriebene osmotische Waage wird in der Weise abgeändert, daß als Gegengewicht zur osmotischen Zelle eine gleichartige Zelle mit Lösungsmittel benutzt wird. An Stelle der Wägung wird die Änderung des Auftriebs dieser Zelle im Lösungsmittel gemessen. Durch diese Modifizierung wird die Anordnung gegenüber Temperaturschwankungen weitgehend unempfindlich .Die Empfindlichkeit der Messung wird durch Verwendung eines optischen Hebels in Verbindung mit einer Photozelle zur Vergrößerung der Bewegung des Wagebalkens auf das 300fache gesteigert. Experimentelle Schwierigkeiten werden diskutiert.

H. Corte (Mannheim)

Meyerhoff, G., **Zur Auswertung von Diffusions- und Sedimentations-Messungen** (Makromol. Chem. **5,** 161, 1950). (3 S.).

Die vielfach für Diffusions- und Sedimentationsversuche verwendete Lammsche Skalenmethode hat den Nachteil, daß die Auswertung der photographischen Platten mit einem Komparator bis auf 10 μ (besser 1 μ) einen erheblichen Zeitaufwand erfordert. Verf. zeigt, daß man diese Zeit bei Verwendung eines Vergrößerungsapparats beträchtlich verringern kann. Bei gleichzeitiger Projektion des Bildes der Vergleichs- und Hauptskala auf den Tisch des Apparates läßt sich der Unterschied zwischen verschobenen und unverschobenen Skalenstrichen mit einem Reduktionszirkel abgreifen und (unter gleichzeitiger Maßstabsvergrößerung) als Ordinate über der unverzerrten Skala auftragen. Die sonst zur Auftragung des Gradienten des Brechungsindex dn/dx gegen die Diffusionsrichtung x erforderlichen Einzelschritte lassen sich bei diesem Verfahren zu einem Arbeitsgang zusammenfassen.

E. Krücke (Marburg/L.)

Borchert, R. und J.-G. Helmcke-Berlin-Buch, **Bemerkungen zur Fluorochromierung lebender und toter Zellen mit Akridinorange.** (Naturwiss. **37,** 565, 1950). (1 S.).

Die Rotfluoreszenz kommt nach Versuchen an Paramaecium auch an lebenden Zellen vor; solche Zellen geben bei Abtöten durch hypertonische NaCl-Lösung Farbstoff ab und färben das vorher nicht speichernde Grundplasma grün. Zum Absterben führende Schädigungen der Zelle, als Trübung erkennbar, könnten auf Denaturierung und Auftreten neuer Peptidbindungen mit daher veränderter Speicherbarkeit beruhen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, (1950). Brosch.: DM 17,50, Ganzl.: DM 19,50

Dieses in der Reihe der Technischen Fortschrittsberichte erschienene Buch bringt aus der Feder eines Fachmannes alles das, was auf dem Gebiete der künstlichen Textilfaser „theoretisch oder praktisch von Bedeutung ist oder für sein Verständnis notwendig erscheint."
Es wird vor allem die Praktiker und Theoretiker interessieren, bringt aber auch eine anschauliche wirtschaftliche Statistik.

Umschau

Eine jahrzehntelange Praxis gestattet dem Autor, dem Leser einen gründlichen und klaren Überblick zu vermitteln über die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen der Verfahren, die bei der Rohstoffverwertung, sowie der Faserherstellung und -verwertung zur Anwendung kommen, einschließlich ihrer großen wirtschaftlichen Erfolge.

Decumentation

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von **Prof. Dr. Heinrich Thiele** (Kiel)

XII, 227 Seiten mit 112 Abb., 1950 – Preis brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: Darstellung — Dialyse — Ultrafiltration — Flockung — Sensibilisierung und Schutzwirkung — Peptisation — Auflösung — Emulsionen — Aerosole — Adsorption — Chromatographische Adsorption — Ionenaustausch — Färben und Gerben — Reaktionen an Grenzflächen — Optische Eigenschaften, Ultramikroskopie — Optische Anisotropie — Elektrisches Verhalten — Oberflächenspannung — Oberflächenfilme — Schäume — Flotation — Viskosität — Taktosole, Thixotropie, Rheopexie, Spinnbarkeit, Klebwirkung, Plastizität und Dilatanz — Quellung — Ionotropie — Gele und Gallerten — Reaktionen in Gallerten Koazervation und Synaerese — Trennung von Dispersoiden — Kolloidanalyse — Leitfähigkeitstitration und Elektrotitration — Mizellarstruktur — Anhang, Namens- und Sachregister

In diesem Buch ist eine Fülle von neuen erprobten kolloidchemischen Versuchen dargeboten, so daß dem Studierenden nicht eindrucksvoller gezeigt werden kann, wie umfassend, vielfältig und entwicklungsfähig die Kolloidchemie, dieses angewandte Sondergebiet der physikalischen Chemie, ist. — Äußerst wertvoll sind die zahlreichen Literaturangaben sowie die Würdigung alter Erfahrungen und Erkenntnisse neben den neuen. Nicht nur den Studierenden, auch dem Meister im Fach, dem angewandten Chemiker und Physiker, dem Pharmakologen, Biologen und Mediziner, dem Wasserfachmann und Keramiker wird das Buch zahlreiche Anregungen geben können, so viel ist darin mit Fleiß und ordnendem, kritischem Sinn zusammengetragen worden.

Pharmazeutische Zentralhalle

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der P_H-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur P_H-Bestimmung, P_H-Titration und als Bezugselektrode bei P_H-Untersuchungen

I have found this a fascinating book, full of much new information on the glass electrode, full of interesting comments regarding glass electrode in „der Amerikanischen Literatur" and regarding techniques followed „in angelsächsischen Ländern", full of details of German methods and attitudes and complete with an extensive and exhaustive bibliography. Kratz's book is a "must" for those glas electrode workers who wish to know the latest and best details of glass electrode methods and applications.

Journal of the American Oil Chemist's Society

Das Buch des bekannten Elektroden-Fachmannes und wissenschaftlichen Mitarbeiters im Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Landshut, gibt eine erschöpfende Darstellung aller Fragen, welche bei P_H-Messungen mit der Glaselektrode auftreten können.

Z. f. Lebensmitteluntersuchung und -forschung

Das Buch, das als Ergebnis lanjähriger ständiger Berührung mit der Praxis entstand, wird sowohl der wissenschaftlichen als auch der technischen Fragestellung in gleicher Weise gerecht. — Besonders wertvoll ist das reichhaltige Literaturverzeichnis, welches bis ins Jahr 1875 zurückreicht und eine lückenlose Information über die Entwicklung der Glaselektrode ermöglicht. Für jedes wissenschaftliche Laboratorium und technischen Betrieb bietet das Buch unschätzbare Dienste.

Melliand Textilbericht

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Einbanddecken in Ganzleinen mit Prägung

für die Bände **110/11, 118/19, 120/21** und **122/23**
sind noch lieferbar

Preis DM 3,50

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff · Darmstadt

Promov. Physiker

38 Jahre alt, spezialisiert u. a. in den physik. Untersuchungsmethoden empfindlichster Kolloide, sucht zum neuen Jahr entsprechenden Wirkungskreis in seiner früheren Tätigkeit als wiss. Assistent in Forschungs- oder Industrielabor.

Angebote unter S. B. 6852 befördert WEFRA, Frankfurt a. M., Untermainkai 12